**Chemie.**

# Synthetische Versuche in der Chromindanreihe.

(Ein Beitrag zur Chemie des Brasilins)

**INAUGURAL-DISSERTATION**

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität

zu Bonn

*

Von

**Ernst Döring**

aus Hanau.

Bonn 1937

Anton Brand.

Berichterstatter:

Professor Dr. phil. Dr. ing. E. h. Paul Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

*Meinen lieben Eltern!*

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. phil. Dr. ing. E. h. Paul Pfeiffer im Chemischen Institut der Universität Bonn durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer für die stets bereite Unterstützung und die vielen wertvollen Anregungen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

# Inhaltsverzeichnis.

## Theoretischer Teil.


Seite

I. Einführung. . . . . 9

II. Synthetische Versuche in der Brasilinreihe. 13

1. Das μ-Oxytrimethyl- und das μ-Oxytetramethylbrasilin (5, 6-Dioxy-2, 10, 11-Trimethoxychromindan und 5-Oxy-2, 6, 10, 11-Tetramethoxychromindan). 13

2. Reduktionsversuche am μ-Oxytrimethyl- und μ-Oxytetramethylbrasilin. . . . . 17

3. β-Trimethylbrasilopinakon. . . . . 19

4. Molekülverbindung des Anhydrotrimethylbrasilons. 20

5. Die quantitative Abspaltung von Methylchlorid aus dem Chlorid des μ-Oxytrimethylbrasilins. . . 21

6. Versuche der Darstellung eines μ-Amino- und eines μ-Cyantrimethylbrasilins. . . . . 23

III. Die Synthese des 10, 11-Dimethoxychromindens. . . 25

IV. Versuche zur Synthese des 10-Methoxychromindens. 29

## Praktischer Teil.

### I. Derivate des Trimethoxychromindans.

Seite

1. Darstellung der für die vorliegende Arbeit wichtigen Derivate des natürlichen Brasilins. . . . 32

   a) Trimethylbrasilin (6-Oxy, 2, 10, 11-trimethoxychromindan). . . . . 32

   b) Trimethylbrasilon [2, 10, 11-Trimethoxylyochromindandion (5, 6)] . . . . . 33

   c) Anhydrotrimethylbrasilin (2, 10, 11-Trimethoxychrominden). . . . . 33

   d) Desoxytrimethylbrasilin (2, 10, 11-Trimethoxychromindan). . . . . 34

   e) Anhydrotrimethylbrasilon. . . . . 34

2. μ-Oxytrimethylbrasilin (5, 6-Dioxy-2, 10, 11-trimethoxychromindan). . . . . 35

   a) Versuche zur Darstellung des μ-Oxytrimethylbrasilins durch Oxydation des Trimethylbrasilins mit Bleitetraacetat. . . . . 35

   b) Darstellung des μ-Oxytrimethylbrasilins durch Reduktion des Trimethylbrasilons. . . . . 37

   c) Konstitutionsermittlung des μ-Oxytrimethylbrasilins. . . . . 39

   d) Untersuchung eines bei der Reduktion des Diketons entstandenen schwarzen Nebenproduktes. . . . . 40

Seite

3. Reduktion des μ-Oxytrimethylbrasilins.. . . . . 43

a) Hydrierung des μ-Oxytrimethylbrasilins mit $Pd/BaSO_4$ als Katalysator zum Anhydrotrimethylbrasilin. . . . . 43

b) Reduktionsversuch mit Eisessig und Zink. . . 43

c) Reduktion mit Natriumhyposulfit zum Anhydrotrimethylbrasilin. . . . . 44

d) Reduktionsversuch mit Methanol und Formaldehyd. . . . . 44

e) Reduktionsversuch mit Zink und Ammoniak im Bombenrohr. . . . . 44

4. Salze des μ-Oxytrimethylbrasilins. . . . . 45

a) Perchlorat. . . . . 45

b) Chloride. . . . . 45

c) Bromid. . . . . 48

d) Versuch zur Darstellung des Jodids. . . . . 49

e) Saures Sulfat. . . . . 49

5. μ-Oxytetramethylbrasilin. . . . . 49

6. Reduktion des μ-Oxytetramethylbrasilins. . . . 50

a) Versuch einer katalytischen Hydrierung mit $Pd/BaSO_4$ als Katalysator in Eisessig. . . . 50

b) Versuch einer katalytischen Hydrierung mit $Pd/BaSO_4$-Katalysator in 100%iger Ameisensäure. . . . . 50

c) Reduktion mit Natriumhyposulfit zum Anhydrotrimethylbrasilin. . . . . 50

Seite

7. Salze des μ-Oxytetramethylbrasilins. . . . . 52
   a) Perchlorat. . . . . 52
   b) Chlorid. . . . . 52
   c) Bromid. . . . . 53
   d) Versuch zur Darstellung eines Jodids. . . . 53
8. Versuche zur Darstellung des μ-Aminotrimethyl brasilins. . . . . 54
9. Versuche zur Darstellung eines μ-Cyantrimethyl-brasilins: . . . . . 54
   a) in alkoholischer Lösung, . . . . . 54
   b) in benzolischer Lösung, . . . . . 55
   c) auf trockenem Wege. . . . . 55

II. 10, 11-Dimethoxychrominden.

1. Darstellung der β-Phenoxypropionsäure . . . . 55
2. Darstellung von Chromanon. . . . . 56
3. 3'4'-Dimethoxybenzal-chromanon. . . . . 57
4. 3'4'-Dimethoxybenzyl-chromanon. . . . . 58
5. 10, 11-Dimethoxychrominden. . . . . 59
6. Eisenchloriddoppelsalz des 10, 11-Dimethoxychrom-indyliumchlorids. . . . . 60

III. Versuche zur Darstellung des 10-Methoxychromindens.

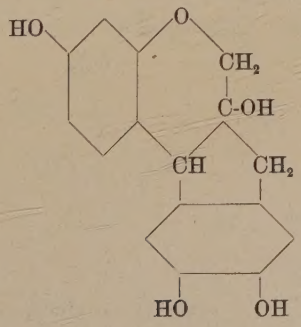
1. 3'-Oxybenzal-chromanon. . . . . 61
2. 3'-Acetoxybenzal-chromanon. . . . . 62
3. 3'-Methoxybenzal-chromanon. . . . . 62
4. 3'-Methoxybenzyl-chromanon. . . . . 64
5. Ringschlußversuche zum 10-Methoxychrominden. 65

# Theoretischer Teil.

## I. Einführung.

Vor dem Aufschwung der modernen Teerfarbenindustrie, die mit ihren billigen synthetischen Farbstoffen die z. T. teuren Naturfarbstoffe fast vollkommen verdrängt hat, spielten die färbenden Prinzipien des Rotholzes und Blauholzes, das Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, und das Haematoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, eine große Rolle. In dem Rotholz- und dem Blauholzbaum, die vornehmlich in Südamerika vorkommen, sind die beiden Verbindungen wohl in glucosidischer Form enthalten. Sie bilden durch vorsichtige Oxydation an der Luft unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen die eigentlichen Farbstoffe Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, und Haemateïn, $C_{16}H_{12}O_6$, die in Form ihrer leuchtend farbigen Metallacke früher Verwendung fanden.

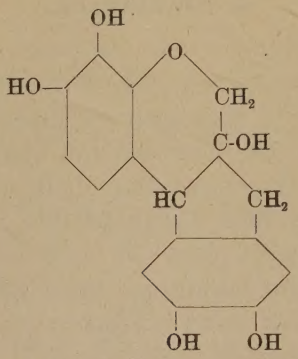
Nach langen mühevollen Versuchen namhafter Forscher gelang es im Jahre 1904 Paul Pfeiffer[1]) eine Brasilinformel aufzustellen, die am besten den bislang bekannten Tatsachen und Abbauversuchen entsprach:



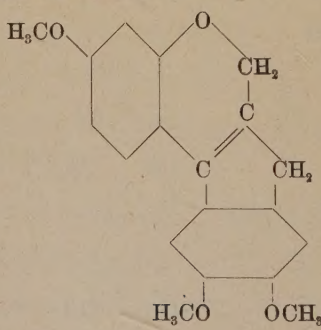

Diese Formel wurde bald auf Grund der Abbauversuche von Perkin als richtig anerkannt.

[1]) Chem. Zeitschr. 3, 420 (1904).

Auch für das Haematoxylin konnte in Anlehnung an die Brasilinformel einige Jahre später von Perkin [1]) eine den Tatsachen am besten gerecht werdende Formel aufgestellt werden. Danach ist das Haematoxylin ein Oxyderivat des Brasilins:

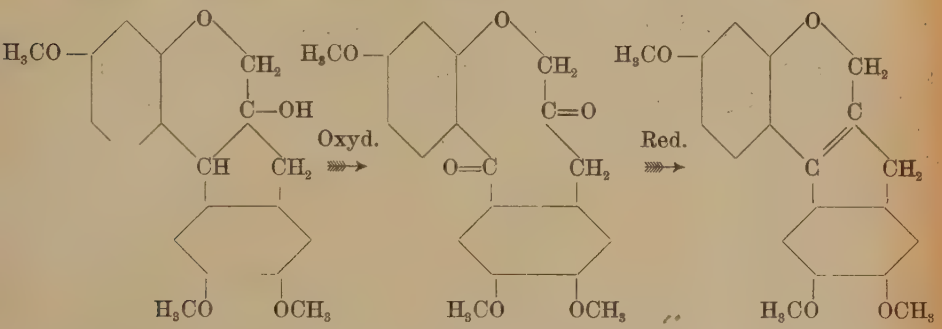



Nachdem so die Konstitution von Brasilin und Haematoxylin feststand war die Möglichkeit zu synthetischen Versuchen gegeben. Paul Pfeiffer [2]) und seine Mitarbeiter sind im Laufe der Jahre der Lösung des Problems ziemlich nahe gekommen. Denn es gelang ihnen im Jahre 1927 die Synthese eines Anhydrotrimethylbrasilins [3]) von der Summenformel $C_{19}H_{18}O_4$ und folgender Konstitutionsformel:



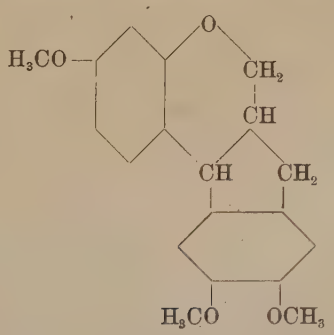

[1]) Soc. 93, 496 (1908).
[2]) S. das Verzeichnis der seither veröffentlichten Arbeiten am Schluß dieser Arbeit.
[3]) P. Pfeiffer und H. Oberlin, B. 60, 2142 (1927); siehe auch Soc. 1927 (3), 2094 ff.

Diese Verbindung ist auch insofern von Bedeutung für die Brasilinforschung, als sie identisch mit einem schon längst bekannten Umwandlungsprodukt des natürlichen Brasilins [1]) ist. Durch Oxydation des Brasilintrimethyläthers zum Trimethylbrasilon und Reduktion dieses Diketons mit Phenylhydrazin entsteht nämlich ebenfalls Anhydrotrimethylbrasilin:




Diese Tatsache darf wohl als der beste Beweis für die Richtigkeit der Pfeiffer'schen Brasilinformel angesehen werden.

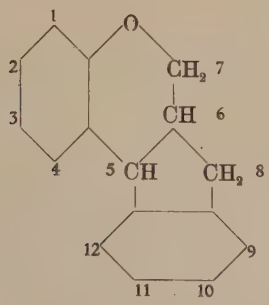
Ein weiteres dem Brasilin noch näher verwandtes Produkt, das Desoxytrimethylbrasilin, $C_{19}H_{20}O_4$, wurde von Paul Pfeiffer und seinen Mitarbeitern [2]) durch Reduktion des Anhydrotrimethylbrasilins mit aktiviertem Wasserstoff erhalten:



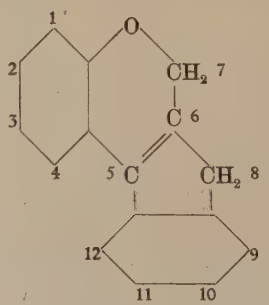

[1]) Herzig und Pollak, B. 38, 2, 2166; Perkin, Gilbody, Soc. 81, 1040.
[2]) P. Pfeiffer, O. Angern, Haack und Willems B. 61, 1, 839.

Meine Hauptaufgabe bestand nun darin, die Versuche zu einer vollständigen Synthese des Brasilins weiterzuführen und womöglich zum Abschluß zu bringen. Leider wurden unsere Hoffnungen nicht erfüllt. Die Reduktion des in dieser Arbeit systematisch untersuchten μ-Oxytrimethylbrasilins zum synthetischen inaktiven Brasilin gelang nicht. Dagegen wurde die interessante Tatsache einer quantitativen thermischen Methylchloridabspaltung aus dem Chlorid des μ-Oxytrimethylbrasilins beobachtet, bei der wahrscheinlich ein chinonartiges Produkt entsteht. Zur Klärung dieses Ergebnisses wurde die Synthese einfacherer Verbindungen der Brasilinreihe erstrebt, die für weitere Versuche als Ausgangsmaterialien dienen sollen.

Um die Namengebung für die vielen heute bekannten Verbindungen der Brasilinreihe zu vereinheitlichen, scheint es nützlich, die im vorigen Jahre von Paul Pfeiffer und Heinz Werner[1]) eingeführte neue Bezeichnungsweise zu übernehmen. Der Grundkörper des Brasilins (I) ist ein Orthokondensationsprodukt des Chromans und Indans. Er wird als Chromindan bezeichnet. Dementsprechend erhält die ungesättigte Verbindung (II) die Bezeichnung Chrominden. Die Stellenziffern für die Derivate des Chromindans und Chromindens sind aus den Formeln I und II ohne weiteres zu entnehmen:




I



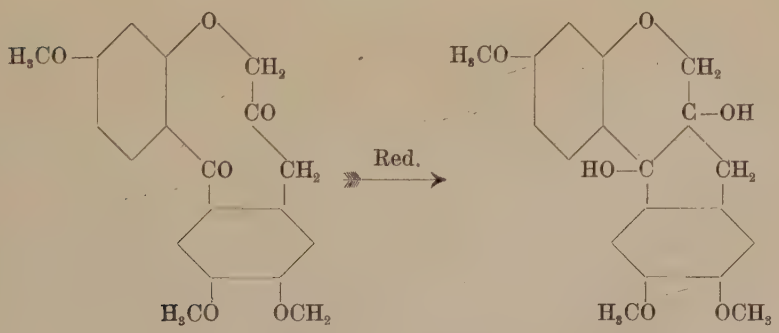

II

[1]) Diss. Werner, Bonn 1936.

## II. Synthetische Versuche in der Brasilinreihe.

1. Das μ-Oxytrimethyl- und das μ-Oxytetramethylbrasilin (5, 6-Dioxy-2, 10, 11-Trimethoxychromindan und 5-Oxy-2, 6, 10, 11-Tetramethoxychromindan).

Den Ausgangspunkt für diese Untersuchung bildet die Tatsache, daß aus dem synthetisch zugänglichen Trimethylbrasilon, nach der neuen Nomenklatur 2, 10, 11-Trimethoxylyochromindandion (5, 6), welches man zweckmäßig durch Oxydation des Trimethylbrasilins darstellt, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol ein Monooxytrimethylbrasilin erhalten werden kann. Perkin, Ray und Robinson,[1]) die diese Verbindung vor einigen Jahren zum ersten Mal darstellten, gaben ihr die nachstehende zweite Formel:




und bezeichnen sie als Trimethyldihydrobrasilon.

[1]) Perkin Ray und Robinson, Soc. 1928, I, 1507, 1512.

Nach der Pfeiffer-Werner'schen Nomenklatur handelt es sich also um ein 2, 10, 11-Trimethoxy-5, 6-Dioxychromindan. Dieses Oxyderivat des Brasilins ist von den englischen Forschern nur kurz beschrieben und anscheinend in nur geringer Menge erhalten worden. Es wurde nun eingehend untersucht.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es schließlich, ein Verfahren auszuarbeiten, das die gesuchte Verbindung in 16—17%iger Ausbeute liefert. Eine bessere Ausbeute ließ sich nicht erreichen.

Trotz aller Bemühungen gelang es nicht, den Dioxykörper durch eine vorsichtige Oxydation des Trimethylbrasilins mit Bleitetraacetat zu erhalten. Es mußte also auch weiterhin das Reduktionsverfahren angewandt werden. Der reine Dioxykörper bildet gut ausgebildete prachtvolle Rhomboëder vom Schmelzpunkt 167—167,5° (Perkin gibt 167—168° an), deren Analyse gut auf die Formel $C_{19}H_{20}O_6$ stimmt.

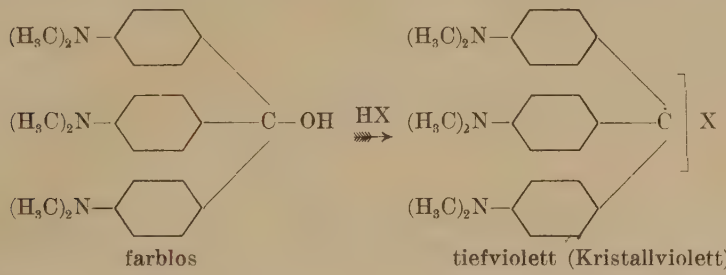
Die Konstitution der Verbindung steht sicher fest. Durch Oxydation mit Chromsäure wird nämlich Trimethylbrasilon zurückerhalten. Eine einfache Bezeichnung für die Verbindung ist demnach auch μ-Oxytrimethylbrasilin.

Wie schon die englischen Forscher angeben und wie wir bestätigen können, gibt das μ-Oxytrimethylbrasilin bei der Einwirkung von Säure spielend leicht Salze, die durch ein hervorragend gutes Kristallisationsvermögen und eine intensiv rote Farbe ausgezeichnet sind. Folgende Salze wurden dargestellt und analysiert:

1. $(C_{19}H_{19}O_5)ClO_4$,
2. $(C_{19}H_{19}O_5)Cl \cdot 2H_2O$; $C_{19}H_{19}O_5)Cl \cdot H_2O$,
3. $(C_{19}H_{19}O_5)Br \cdot {}^1/_2H_2O$,
4. $(C_{19}H_{19}O_5)SO_4H$.

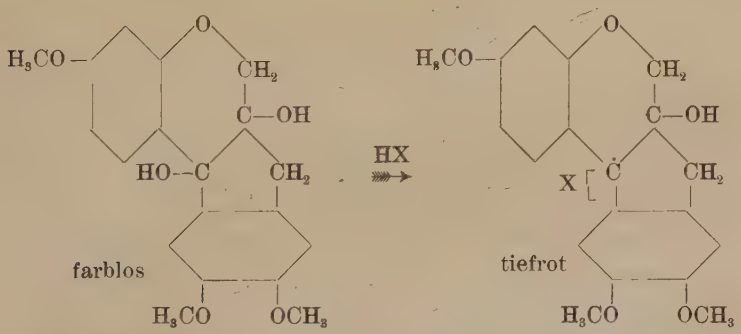
Perkin, Ray und Robinson formulieren die Salze, von denen sie aber keine Analysen angeben, noch als Oxonium-

salze. Nach der heutigen, von Dilthey und Wizinger[1]) entwickelten Farbstofftheorie ist diese Ansicht aber nicht aufrecht zu erhalten. Wir können das μ-Oxytrimethylbrasilin ohne weiteres einem Triphenylcarbinol (genauer einem Diphenylcarbinol mit einem aliphatischen Rest am zentralen Kohlenstoffatom) mit positivierenden Substituenten an die Seite stellen. Das Verhalten der Triarylcarbinole und des Oxytrimethylbrasilins gegen Säuren entspricht einander vollständig:




farblos — tiefviolett (Kristallviolett)

analog:

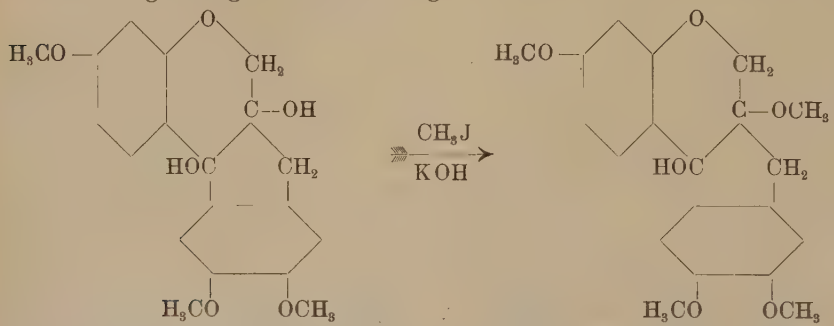



farblos — tiefrot

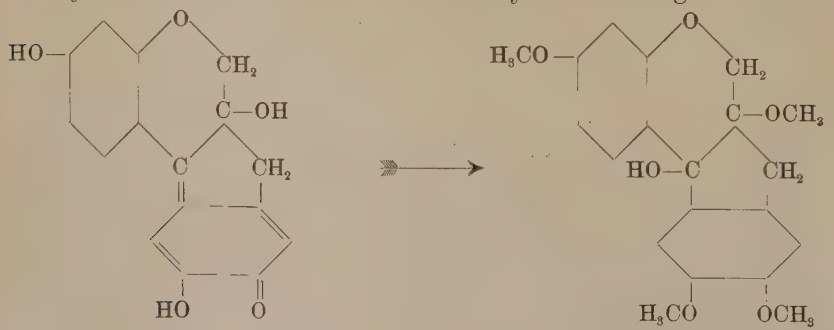
Daß die Salze des Oxytrimethylbrasilins im Gegensatz etwa zum Kristallviolett durch Wasser leicht hydrolysiert werden, war vorauszusehen, da ja die Methoxyle im Gegensatz zu den Dimethylaminogruppen eine viel schwächer positivierende Wirkung haben. Bei der Hydrolyse unserer Salze wird das Oxytrimethylbrasilin regeneriert.

[1]) R. Wizinger, Organ. Farbstoffe, Bonn 1933.

Die am Kohlenstoffatom 6 stehende Hydroxylgruppe hat ganz andere Eigenschaften als die salzbildende Hydroxylgruppe. Sie läßt sich verhältnismäßig gut veräthern, wenn man auf das Pinakon in ganz konzentriertem Alkali längere Zeit Methyljodid in der Siedehitze einwirken läßt. Man erhält dann glatt den Methyläther als eine bei 54—60° erweichende, glasartige Masse, die unter keinen Umständen in kristallisierter Form zu erhalten war. Die Analyse stimmt aber recht gut auf die Formel $C_{20}H_{22}O_6$, sodaß ein Zweifel an der Einheitlichkeit der Substanz nicht möglich erscheint, zumal auch die Methoxylbestimmung ein gutes Resultat gab:




Der synthetische, inaktive μ-Oxybrasilintetramethyläther hat eine große Ähnlichkeit mit einer Verbindung, die Perkin[1]) durch Methylieren des natürlichen, aktiven (!) Brasileïns neben Trimethylbrasileïn erhalten und Tetramethylbrasileïnol genannt hat:




[1]) Soc. 1908, 1138.

Auch das Perkin'sche Produkt erweicht bei 55—60° und kristallisiert nicht; es muß aber im Gegensatz zu unserer Verbindung optisch aktiv sein.

Der μ-Oxybrasilintetramethyläther zeigt Eigenschaften, die denen des μ-Oxytrimethylbrasilins entsprechen. Auch er läßt sich leicht in Salze, die tieffarbig sind, überführen. Sie kristallisieren in roten Nädelchen, deren Farbe aber durchweg etwas dunkler als die der entsprechenden Salze der Trimethoxyreihe ist. Die folgenden Salze wurden dargestellt und analysiert:

1. $(C_{20}H_{21}O_5)Cl \cdot 3H_2O$,
2. $(C_{20}H_{21}O_5)Br \cdot {}^1/_2HBr \cdot 2H_2O$; $(C_{20}H_{21}O_5)Br \cdot 2H_2O$,
3. $(C_{20}H_{21}O_5)\ ClO_4$.

Die relative gegenseitige Lage der beiden Hydroxylgruppen im μ-Oxytrimethylbrasilin ließ sich weitgehend klären. Während bei dem entsprechenden Derivat der Haematoxylinreihe [1]) mit Leichtigkeit ein Acetonkondensationsprodukt zu erhalten ist, sodaß die beiden Hydroxylgruppen in cis-Stellung zueinander stehen müssen, gelingt es unter keinen Bedingungen, μ-Oxytrimethylbrasilin mit einem Keton zur Reaktion zu bringen. Die mit Aceton und Cyclohexanon durchgeführten Versuche gaben durchweg negative Resultate. Wir müssen also annehmen, daß das Oxytrimethylbrasilin in bezug auf die beiden Hydroxylgruppen zur trans-Reihe gehört.

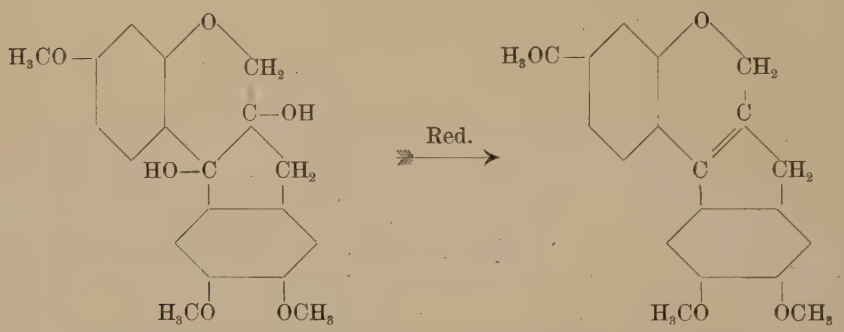
### 2. Reduktionsversuche am μ-Oxytrimethyl- und μ-Oxytetramethylbrasilin.

Auf Grund der ganz verschiedenen Eigenschaften der beiden in 5- und 6-Stellung befindlichen Hydroxylgruppen des Oxytrimethylbrasilins war zu hoffen, daß es gelingen würde, die in 5-Stellung stehende Hydroxylgruppe durch Wasserstoff zu ersetzen und so das Trimethylbrasilin zu synthetisieren.

---

[1]) Diss. Werner, Bonn 1936.

Leider ergaben die durchgeführten Reduktionen ganz unerwartete Ergebnisse. Es stellte sich heraus, daß trotz Anwendung der verschiedensten Reduktionsmittel stets beide Hydroxyl-Gruppen wegreduziert wurden (eine solche Reaktion hatten auch Perkin, Ray und Robinson in einem Fall bereits gefunden) [1], wenn überhaupt eine Einwirkung zu erzielen war oder nicht gar Verharzung eintrat. So wurde in zwei Fällen der Aethylenkörper 2, 10, 11-Trimethoxychrominden erhalten:



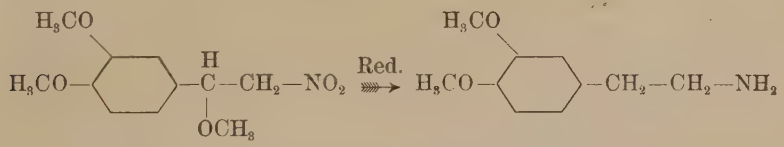

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die durchgeführten Reduktionsversuche:

| Reduktionsmittel: | Lösungsmittel: | Ergebnis: |
|---|---|---|
| a) Wasserstoff, katal. | Eisessig | Anhydrotrimethylbrasilin |
| b) „ „ | Alkohol | Ausgangsmaterial |
| c) „ „ | Methanol | „ |
| d) Zinkstaub | Eisessig | Harze |
| e) Natriumhyposulfit | wässr. Alkohol | Anhydrotrimethylbrasilin |
| f) Formaldehyd | Methanol | Ausgangsmaterial |
| g) Natriumamalgam | wässr. Alkohol | „ |
| h) Zinkstaub (Bombenr.) | alkohol. Ammoniak | „ |
| i) Zinkstaub | Essigsäureanhydrid | Harze |
| k) Zinkstaub | Eisessig, Salzsäure | Harze |

Nach diesen Ergebnissen hofften wir, beim in 6-Stellung methylierten μ-Oxytetramethylbrasilin mehr Erfolg zu haben,

[1] Soc. 1928, I, 1512.

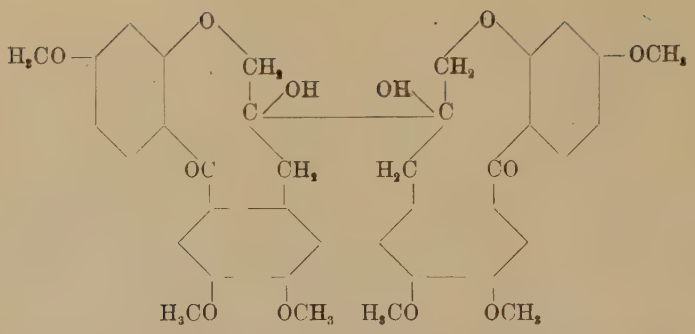
da in dieser Verbindung aller Voraussicht nach die methylierte OH-Gruppe gegen Reduktionen geschützt sein sollte. Zur größten Überraschung bildete sich jedoch auch hier eindeutig Anhydrotrimethylbrasilin. Es muß also eine reduktive Abspaltung einer an einem aliphatischen Rest tertiär gebundenen Methoxylgruppe stattgefunden haben. Diese bis jetzt nur selten beobachtete Reduktion ist vor einiger Zeit bei zwei anderen Untersuchungen ebenfalls festgestellt worden: Pfeiffer und Werner [1]) haben bei der Reduktion des μ-Oxypentamethylhaematoxylins das dem Anhydrotrimethylbrasilin entsprechende Anhydrotetramethylhaematoxylin erhalten. Auch Kindler und Peschke [2]) beschreiben eine reduktive Methoxylabspaltung: β-(3,4-Dimethoxyphenyl)-β-methoxynitroaethan gibt nach ihnen bei der Reduktion anstatt der erwarteten methoxylhaltigen Aminoverbindung das β-(3, 4-Dimethoxyphenyl)-aethylamin:




3. β-Trimethylbrasilopinakon.

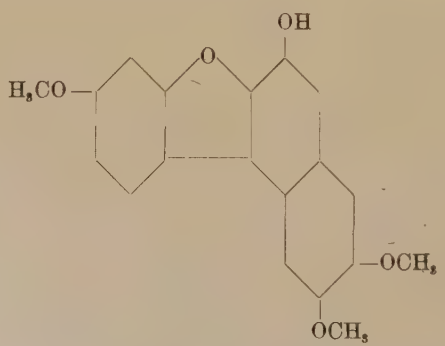
Als bei einem Reduktionsversuch des Trimethylbrasilons mit Zink und Eisessig in alkoholischer Lösung die Eisessigkonzentration größer als 6—7 % war, entstand neben dem μ-Oxytrimethylbrasilin eine größere Menge eines bei 285° schmelzenden, gut kristallisierenden Reduktionsproduktes. Es erwies sich als identisch mit dem von Pfeiffer und Mitarbeitern [3]) bei der Reduktion des Trimethylbrasilons mit Magnesium und Eisessig erhaltenen bimolekularen Pinakon von der Formel $C_{38}H_{38}O_{12}$. Es kommt ihm wohl die folgende Konstitutionsformel zu:

[1]) Diss. Werner, Bonn 1936.
[2]) Kindler und Peschke A. 519, 292 (1935).
[3]) B. 61, 2, 1923 (1928); Diss. Hilpert, Bonn 1931; Journ. f. prakt. Ch. 137, 229 (1933).



4. Molekülverbindung des Anhydrotrimethylbrasilons.

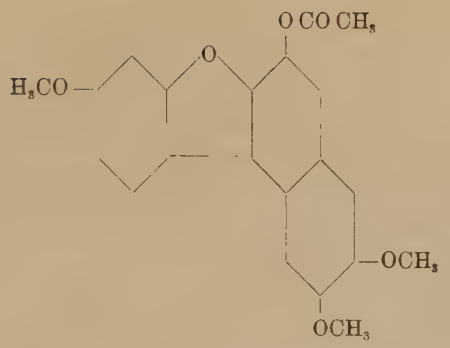
Bei Versuchen, die Ausbeute an μ-Oxytrimethylbrasilin zu verbessern, wurde beim Aufarbeiten einige Male eine schwarze Verbindung vom Schmelzpunkt 193—198° erhalten. Sie gab bei der Reduktion mit Natriumhyposulfit eindeutig Anhydrotrimethylbrasilon, $C_{19}H_{16}O_5$: [1])



Bei einem Acetylierungsversuch entstand das entsprechende Acetylderivat, das Acetylanhydrotrimetylbrasilon, $C_{20}H_{18}O_6$, das bereits Pollak und Herzig [2]) beschrieben haben:

[1]) Perkin, Robinson, Soc. 81, 1043; Pollak und Herzig, Mon. f. Chem. 23, 175.

[2]) Mon. f. Chem. 16, 914.




Berücksichtigen wir noch die tiefe Farbe der schwarzen Verbindung, ferner die Tatsache, daß sie mit konzentrierter Schwefelsäure die gleiche Halochromie wie das Anhydrotrimethylbrasilon gibt (in der Kälte gelb, in der Wärme tiefblau), so müssen wir schließen, daß eine chinhydronartige Verbindung vorliegt, in der das Anhydrotrimethylbrasilon als phenolische Komponente wirkt. Die zweite, chinoide Komponente der schwarzen Verbindung zu isolieren, gelang nicht.

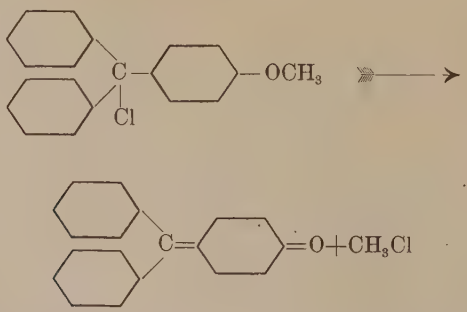
Die Analyse der schwarzen Verbindung stimmt auf die Formel $C_{19}H_{17}O_6$ bzw. $C_{38}H_{34}O_{12}$, während Anhydrotrimethylbrasilon die Formel $C_{19}H_{16}O_5$ hat.

Durch einen besonderen Versuch konnte noch gezeigt werden, daß Anhydrotrimethylbrasilon in der Tat mit chinoiden Substanzen tieffarbige Verbindungen gibt. Es gelang nämlich durch Zusammenkristallisieren von p-Naphthochinon und Anhydrotrimethylbrasilon aus Eisessig eine fast schwarze, dunkelrote, hervorragend kristallisierende Molekülverbindung zu erhalten.

### 5. Die quantitative Abspaltung von Methylchlorid aus dem Chlorid des μ-Oxytrimethylbrasilins.

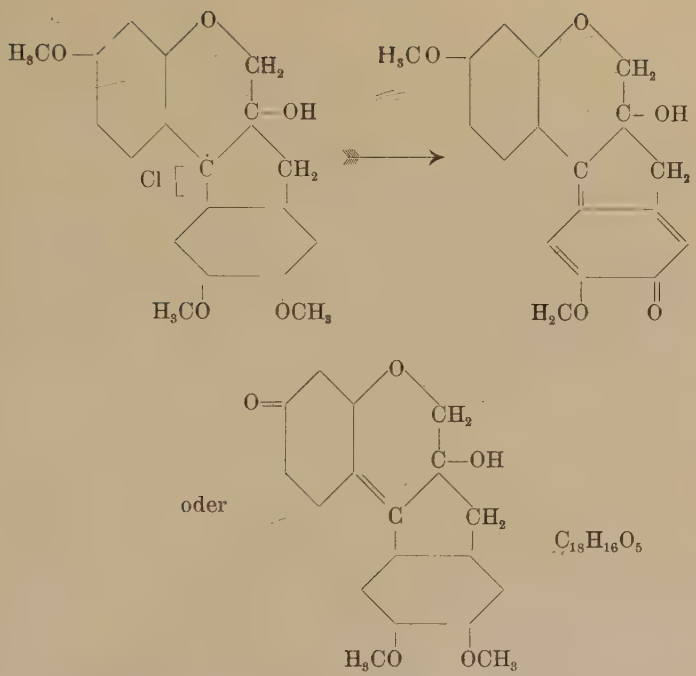
Die Salze des μ-Oxytrimethylbrasilins und seines Methyläthers kristallisieren im allgemeinen mit Wasser. Erhitzt man nun das Dihydrat des Chlorids des μ-Oxytrimethylbrasilins im

Vakuum auf die Temperatur des siedenden Äthers, so wird glatt ein Molekül Wasser abgespalten, und es bleibt ein Monohydrat zurück. Als nun versucht wurde, das Monohydrat bei höherer Temperatur (80°) in das wasserfreie Chlorid überzuführen, zeigten die Analysen der restierenden Substanz zweifellos eine beginnende Zersetzung der Gesamtmolekel unter Abspaltung von Methylchlorid an. Diese Beobachtung gab nun Veranlassung, zu versuchen, aus dem Chlorid durch Erhitzen auf höhere Temperatur bis zur Gewichtskonstanz ein einheitliches chlorfreies Produkt zu erhalten. In der Tat wurde das Chlorid im Vakuum über siedendem Xylol unter Schwarzfärbung zersetzt; auch wurde das Gewicht ziemlich konstant, nachdem die errechnete Abnahme erfolgt war. Mehrere mit der ungereinigten Substanz durchgeführte Analysen bestätigten die Vermutung, daß Methylchlorid abgespalten worden war. Sie stimmten ungefähr auf eine Verbindung der Formel $C_{18}H_{16}O_5$ mit 2 Methoxygruppen. Die erhaltenen Produkte waren praktisch fast chlorfrei und lösten sich in Alkohol mit brauner Farbe. In Analogie zur Darstellung des Fuchsons [1]) (Diphenylchinomethans) aus p-Methoxytriphenylchlormethan durch Methylchlorid-Abspaltung bei 180—200°




war im wesentlichen folgende Reaktion eingetreten:

[1]) Karrer, Lehrb. d. organ. Ch. S. 586 (2. Aufl.).



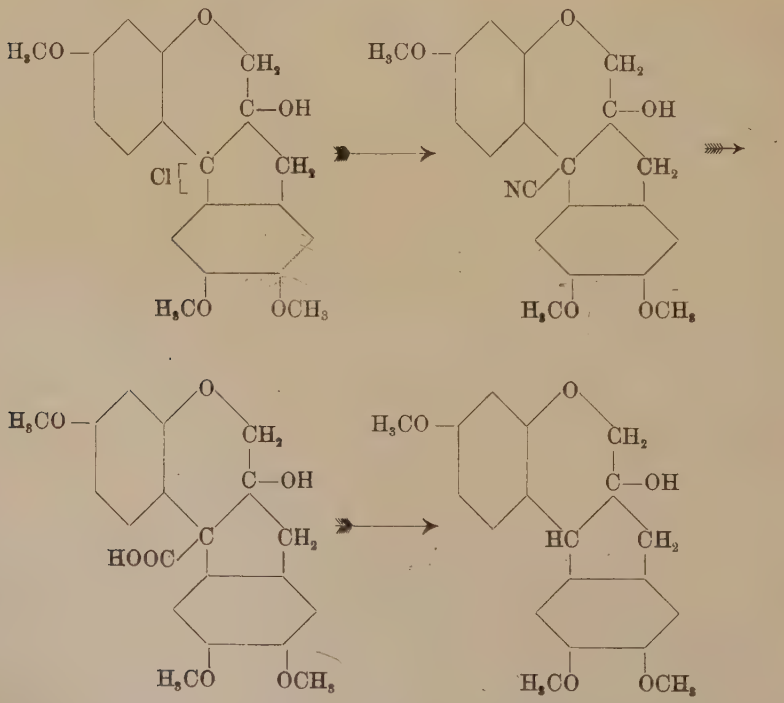
Die chinoide Verbindung leistete, wie es vielfach bei komplizierten Chinonen der Fall ist, einer Reinigung hartnäckigen Widerstand. Durch mehrmaliges Umfällen des Rohproduktes aus Aether mit Ligroïn wurde, den Analysenresultaten nach zu schließen, kein reineres Produkt erhalten.

### 6. Versuche der Darstellung eines μ-Amino- und eines μ-Cyantrimethylbrasilins.

Da die Versuche, bei dem μ-Oxytrimethylbrasilin nur das am Kohlenstoffatom 5 stehende Hydroxyl zu reduzieren, sich als erfolglos erwiesen hatten, war dieser Weg zur Synthese des Brasilins versperrt. Es sollte nun versucht werden, anstelle der „basischen“ Hydroxylgruppe eine andere Gruppe einzuführen und den dadurch voraussichtlich bedingten Unterschied der in 5- und 6-Stellung stehenden Gruppen zu einer Reaktion

in der gewünschten Richtung zu benutzen. Eine derartige Möglichkeit versprach die Einführung einer Aminogruppe in 5-Stellung. Doch gelang es unter keinen Umständen, weder aus dem freien Oyxkörper, noch aus seinem Chlorid das gewünschte Amin zu erhalten. Es trat überhaupt keine Umsetzung ein.

Ein anderer Weg zum Ziele zu gelangen, bestand in der Einführung einer Cyangruppe. Ein derartiges Produkt müßte sich zu der entsprechenden Säure verseifen lassen, und diese sollte bei der Kohlendioxydabspaltung Trimethylbrasilin liefern entsprechend dem Reaktionsschema:



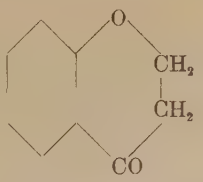

Es konnte aber keine Umsetzung des Chlorids mit Kaliumcyanid auf trockenem Wege oder in Lösung erzielt werden.

## III. Die Synthese des 10, 11-Dimethoxychromindens.

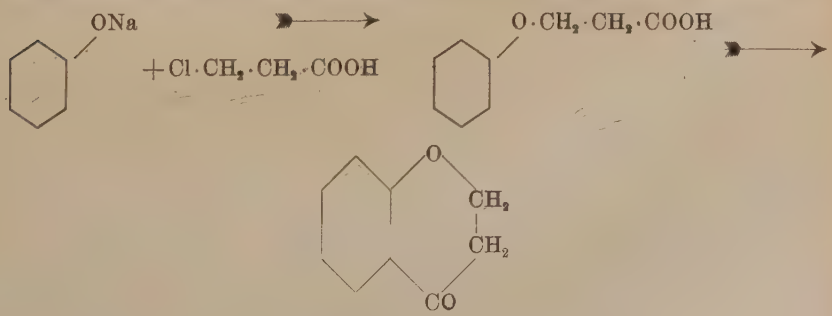
Die vielen Schwierigkeiten, die sich immer wieder der vollen Synthese des Brasilins entgegenstellen, veranlaßten uns, zunächst einmal einfache Derivate der Chromindanreihe herzustellen und diese nach den verschiedensten Richtungen hin zu untersuchen.

Dementsprechend wurde die Darstellung des 10, 11-Dimethoxychromindens und des noch einfacher zusammengesetzten 10-Monomethoxychromindens versucht. Das erstere Ziel wurde erreicht; der Monomethoxykörper ließ sich bisher nicht synthetisieren. Über das Dimethoxychrominden wird in diesem Abschnitt berichtet, der nächste enthält die Vorarbeiten zur Darstellung der Monomethoxyverbindung.

Zur Synthese des Dimethoxychromindens mußte zunächst Chromanon

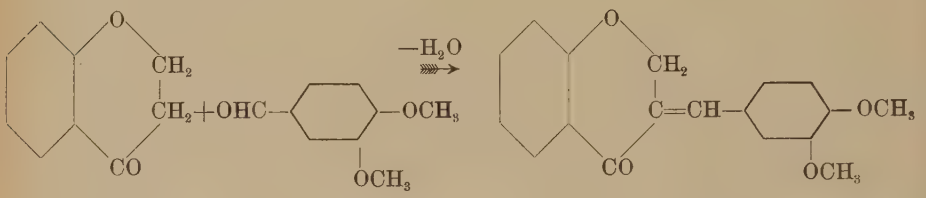



dargestellt werden. Zweckmäßig benutzt man die Vorschrift von Krollpfeiffer und Schultze[1]), kondensiert also Phenol mit β-Chlorpropionsäure zur β-Phenoxypropionsäure[2]) und behandelt diese in benzolischer Lösung mit Phosphorpentoxyd:



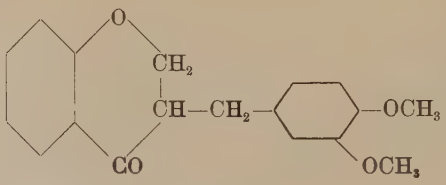

[1]) B. 57, 207. [2]) B. 57, 204.

Das reine Chromanon bildet fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 36—38°. Läßt man nun nach einer Vorschrift von Pfeiffer und Breith [1]), die etwas abgeändert wurde, 3, 4-Dimethoxybenzaldehyd, das Methylierungsprodukt von Vanillin, auf das Chromanon einwirken, so wird das 3,4'-Dimethoxybenzalchromanon [2]) erhalten:




Diese hervorragend kristallisierende Verbindung ist fast farblos, gibt aber mit konzentrierter Schwefelsäure eine schöne rote Halochromie.

Aus dem 3',4'-Dimethoxybenzalchromanon läßt sich durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff glatt in guter Ausbeute das 3',4'-Dimethoxybenzylchromanon herstellen:



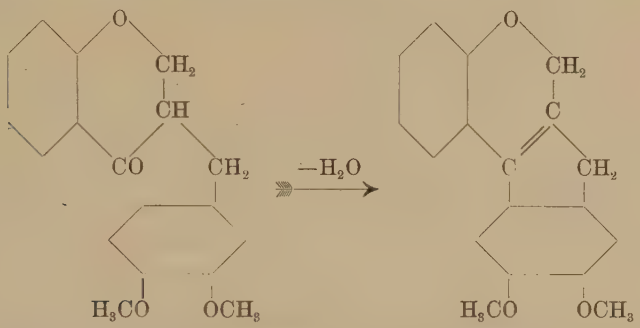

Diese Verbindung, die bei 89° schmilzt, ist gut kristallisiert und, wie es für einen hydrierten Aethylenkörper nicht anders zu erwarten ist, vollständig farblos. Sie gibt mit konzentrierter Schwefelsäure naturgemäß nur eine schwache Halochromie, die wohl auf eine minimale Beimengung von nicht hydriertem Produkt zurückzuführen ist.

---

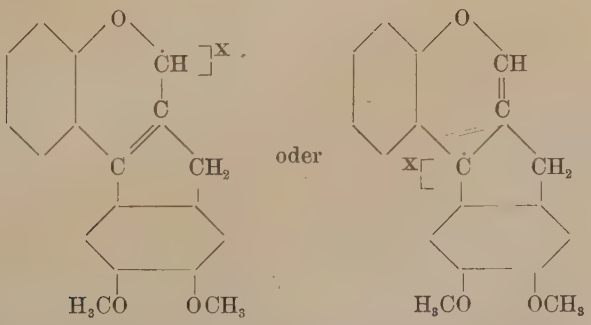
[1]) Diss. Breith, Bonn 1929.

[2]) Die Bezeichnung 3'4' . . . . . bezieht sich immer auf den an das Chromanon kondensierten Benzalrest.

Läßt man nun auf diesen Benzylkörper in wasserfreiem Benzol Phosphorpentoxyd einwirken, so erfolgt der gewünschte Ringschluß zum 10, 11-Dimethoxychrominden [1]):



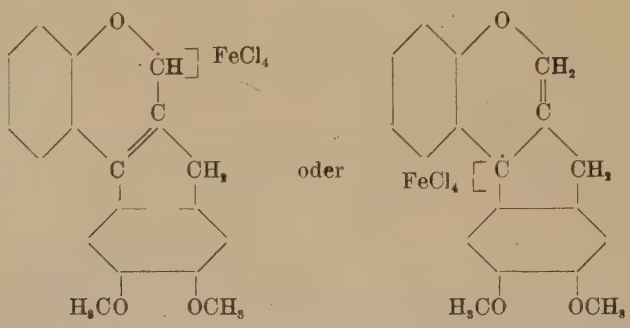

Das bei 177—179° schmelzende, in haarfeinen, farblosen Kristallen sich abscheidende Reaktionsprodukt gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine leuchtend rote Halochromie, bedingt durch das Vorhandensein einer Aethylenlücke. Bei längerem Einwirken von konzentrierter Schwefelsäure tritt Oxydation zu dem entsprechenden gelben, grün fluoreszierenden Chromindyliumsalz ein, welches folgendermaßen formuliert werden kann:




Als die Oxydation des Chromindens mit einem gelinden Oxydationsmittel, mit Eisenchlorid in Eisessig, vorgenommen

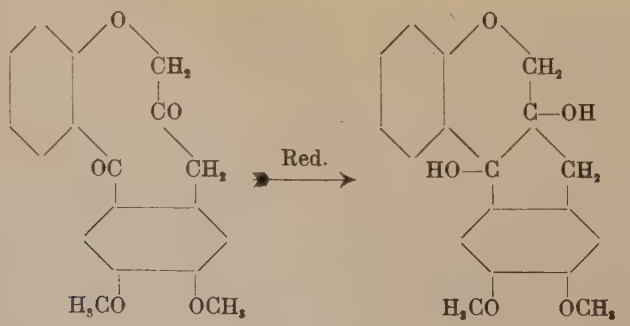
[1]) Peiffer und Oberlin B. 60, 2, 2146.

wurde entsprechend dem Vorgehen von Pfeiffer und Oberlin beim Anhydrotrimethylbrasilin, ließ sich das Pyryliumsalz als Chloroferriat der Formel:



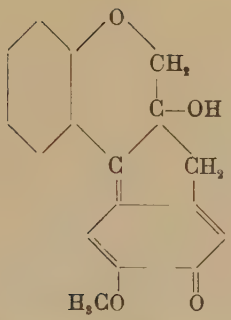

isolieren. Das Salz ist gut kristallisiert und rostbraun gefärbt.

Es muß die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, das Dimethoxychrominden über sein Dihydroprodukt in das Diketon (I) überzuführen und dieses dann zum Dioxykörper (II) zu reduzieren:




I II

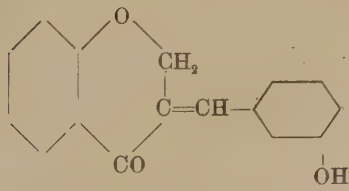
Es ist möglich, daß dann dieser Dioxykörper sich glatter in die entsprechende chinoide Verbindung

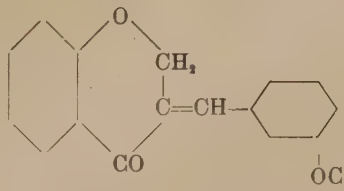


verwandeln läßt, als es beim Oxytrimethylbrasilin möglich war.

## IV. Versuche zur Synthese des 10-Methoxychromindens.

Es wurde zunächst durch Kondensation von Chromanon mit m-Oxybenzaldehyd das schwach gelblich gefärbte 3'-Oxybenzalchromanon vom Schmelzpunkt 201° dargestellt und durch sein farbloses Acetylderivat charakterisiert:



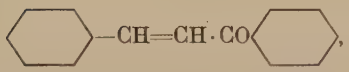


Daß das Acetylderivat im Gegensatz zum Oxykörper farblos ist, war zu erwarten, da die Acetylgruppe als Antiauxochrom wirkt.

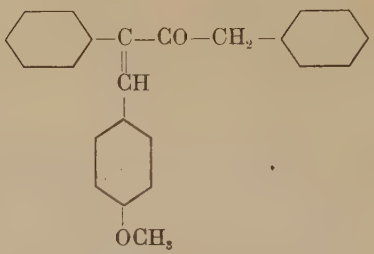
Ohne Schwierigkeiten ließ sich auch das 3'-Methoxybenzalchromanon durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung aequimolekularer Mengen von Chromanon und m-Methoxybenzaldehyd erhalten. Die schwach gelbliche, bei 89—90° schmelzende Verbindung bildet eigenartigerweise mit Chlorwasserstoff aus Alkohol ein farbloses, auch daraus umkristallisierbares Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 103—104°.

Es steht dies im Widerspruch zu der Tatsache, daß mit konzentrierter Schwefelsäure die typische rote Halochromie eintritt. Es darf vielleicht angenommen werden, daß der Chlorwasserstoff an die Aethylenlücke angelagert ist. Es würde dann ein Parallelfall zu den von Vorländer[1]) bei ähnlich konstituierten Verbindungen beschriebenen farblosen Hydrochloriden vorliegen.

So liefern z. B.:

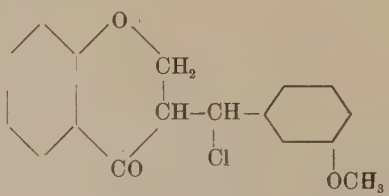


Benzalacetophenon



Anisaldibenzylketon usw.

mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff farblose, von Vorländer Addukte B (im Gegensatz zu den farbigen Addukten A) genannte Verbindungen, aus denen durch langsame Abspaltung von HX die freien ungesättigten Ketone zu erhalten sind Danach wäre unser Hydrochlorid, welches mit wässrigem Ammoniak leicht das ungesättigte Keton liefert, folgendermaßen zu formulieren:



Das 3'-Methoxybenzalchromanon ließ sich gut zum 3'-Methoxybenzylchromanon hydrieren, einer farblosen, bei 58—59° schmelzenden Verbindung, die in Nadeln kristallisiert.

[1]) B. 56, 1, 1153.

Alle Versuche aber, dieses Hydroprodukt durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd zu einem Ringschluß zu zwingen, also ein Monomethoxychrominden darzustellen, schlugen fehl. Es konnten stets nur undefinierbare dicke Oele erhalten werden. Nach der Analyse eines bei der Siedetemperatur des Benzols erhaltenen rohen Oeles stellte sich heraus, daß überhaupt keine Abspaltung von Wasser erfolgt war. Bei Anwendung von siedendem Toluol als Lösungsmittel trat mit Phosphorpentoxyd vollkommene Verharzung ein.

# Praktischer Teil.

## I. Derivate des Trimethoxychromindans.

### 1. Darstellung der für die vorliegende Arbeit wichtigen Derivate des natürlichen Brasilins.

#### a) Trimethylbrasilin (6-Oxy, 2, 10, 11-trimethoxychromindan) $C_{19}H_{20}O_5$. [1])

Je 50—75 g natürliches Brasilin werden in Methylalkohol in der Siedehitze gelöst. Die heiße Lösung wird mit 50%iger gereinigter Kalilauge alkalisch gemacht, wobei sie sich blaurot färbt. Nach Zusatz von Dimethylsulfat in kleineren Anteilen setzt die Methylierung unter starkem Aufschäumen ein; sie dauert solange, als das Reaktionsgemisch alkalisch reagiert. Durch den Farbumschlag nach gelb ist leicht zu erkennen, daß alles Alkali verbraucht ist, die Lösung also sauer reagiert. Zur Weiterführung der Methylierung wird erneut abwechselnd alkalisch gemacht, Dimethylsulfat zugesetzt und der verdampfte Methylalkohol ersetzt. Gegen Ende der Reaktion beginnt der Trimethyläther als Oel auszufallen, und bei Zusatz von weiterem Alkali tritt keine Rotfärbung mehr auf. Auf diese Weise läßt sich die Methylierung gut durchführen und überwachen. Das Reaktionsgemisch, das zum Schluß alkalisch reagieren muß, wird nun mit fließendem Wasser unter tüchtigem Umschütteln auf ungefähr 6000 ccm verdünnt. Das Produkt fällt als weißes, z. T. kristallines Pulver aus; es wird nach 12stündigem Stehen abfiltriert und schließlich zur Weiterverarbeitung getrocknet.

[1]) Kostanecki B. 36, 2202 (1903); Perkin, J. Ch. Soc. 81, 1059 (1902).

Eine Probe von 10 g wird durch dreimaliges Umkristallisieren aus Aethylalkohol gereinigt. Der Methylaether bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 135—136°.

Schwefelsäurereaktion: orangegelb.

Löslich in Alkohol, Eisessig und siedendem Benzol.

Ausbeute: fast quantitativ.

b) Trimethylbrasilon [2, 10, 11-Trimethoxylyochromindandion (5,6)] [1]) $C_{19}H_{18}O_6$.

In Anteilen zu je 10 g wird das Trimethylbrasilin in 50 ccm Eisessig heiß gelöst. Nach dem Abkühlen setzt man innerhalb eines Temperaturbereiches von 5—20° eine konz. Lösung von 6 g Chromsäure in Wasser portionsweise unter Rühren zu (Dauer 3—5 Min.). Die dunkelrot gefärbten Proben werden dann 3 Stunden in Eis gestellt und schließlich mit Eiswasser aufgefüllt. Nach 12-stündigem Stehen kann das gelbbraune Diketon abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert werden. Das Produkt schmilzt nach dem Absaugen und Waschen mit Methylalkohol unter Zersetzung bei 175—177° (Lit. 159—191° je nach den Bedingungen).

Halochromie mit konz. Schwefelsäure orangegelb.

Löslich in heißem Eisessig und in Benzol; wenig löslich in Alkohol.

Ausbeute: etwas schwankend 50—55% der Theorie.

c) Anhydrotrimethylbrasilin (2, 10, 11-Trimethoxychrominden), $C_{19}H_{18}O_4$. [2])

3 g Trimethylbrasilon werden in 30 ccm Alkohol zusammen mit 6 g Phenylhydrazin einige Zeit erhitzt. Unter Stickstoffentwicklung färbt sich die Lösung gelblich. Das Reaktionsprodukt wird durch Eingießen in sehr verdünnte Salzsäure ausgefällt. Nach dem Absaugen und Trocknen auf

[1]) Perkin, J. Ch. Soc. 81, 1060 (1902).

[2]) Journ. Chem. Soc. 81, 1040 (1902); B. 38, 2, 2166.

Ton wird das Produkt durch kurzes Erwärmen mit wenig Alkohol auf 50° gereinigt. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet Anhydrotrimethylbrasilin schwach gelbliche, lange Nadeln.

Smp. nach 2maligem Umkrist. 170—171° (Lit. 165—168°, 173°) unter vorheriger Bräunung.

Halochromie mit konz. Schwefelsäure hellrot,

Halochromie mit konz. Salzsäure gelb.

Löslich in Alkohol, Eisessig, heißem Benzol.

Ausbeute: 1,5 g reines Produkt.

d) Desoxytrimethylbrasilin (2, 10, 11-Trimethoxychromindan) $C_{19}H_{20}O_4$ [1].

Dieses Produkt wird durch katalytische Hydrierung des Anhydrotrimethylbrasilins dargestellt. Das dankenswerterweise für diese Untersuchung von Herrn Professor Pfeiffer zur Verfügung gestellte Rohprodukt ließ sich gut aus Alkohol umkristallisieren.

Smp. 107—108° (Lit.: ab 106°, 107—109°).

Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, nicht in Ligroïn.

Ausbeute: 12,5 g reines Produkt aus ca. 15 g Rohprodukt.

e) Anhydrotrimethylbrasilon $C_{19}H_{16}O_5$. [2])

3 g Trimethylbrasilon werden mit 50 ccm methylalkoholischer Kalilauge (25%ig) 1—1½ Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abstumpfen des Alkalis mit verdünnter Salzsäure wird das Reaktionsprodukt abfiltriert und auf Ton getrocknet. Es läßt sich gut aus Eisessig umkristallisieren.

Gelbbraune Oktaëder vom Smp. 198°.

Halochromie mit konz. Schwefelsäure ist kalt gelb, in der Siedehitze blau.

---

[1]) Pfeiffer, Angern, Haack, Willems B. 61, 839 ff. (1928).

[2]) Perkin und Robinson. J. Ch. Soc. 81, 1043; 93, 502; Pollak und Herzig B. 36. 3713 (1903).

Löslich in heißem Alkohol und Eisessig.
Schwer löslich in Benzol.

2. μ-Oxytrimethylbrasilin (5, 6-Dioxy-2, 10, 11-trimethoxychromindan); $C_{19}H_{20}O_6$.

a) Versuche der Darstellung des μ-Oxytrimethylbrasilins durch Oxydation des Trimethylbrasilins mit Bleitetraacetat.

Man erhält das Bleitetraacetat [1]) auf folgendem Wege: 50 g Mennige werden bei 70—80° portionsweise unter kräftigem Rühren in 250 g Eisessig gegeben. Die heiße Lösung wird sofort filtriert und unter Luftabschluß stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in nadelförmigen Kristallen ab und wird nach dem Erkalten abgesaugt. Im Vakuumexsikkator ist das Bleitetraacetat über konz. Schwefelsäure und Eisessig längere Zeit haltbar.

Erster Oxydationsversuch:

1 g Trimethylbrasilin wird in ca. 50 ccm Benzol gelöst und zu der Lösung die aequivalente Menge Bleitetraacetat (1,2 g) zugesetzt. Unter öfterem Umschütteln wird die Probe in der Kälte stehen gelassen. Nach $1^1/_2$stündigem Stehen ist das Gemisch rötlich gefärbt. Zur Entfernung des Bleiacetats wird mit Wasser durchgeschüttelt und schließlich die benzolische Schicht abgetrennt. Nach dreimaligem Ausziehen der wässrigen Lösung mit Benzol werden die vereinigten Benzolauszüge auf dem Wasserbad abgedampft. Es bleibt ein teils kristalliner, teils amorpher Rückstand, der aus Alkohol umkristallisiert wird.

Schmelzpunkt (von Zimmertemp. ab im Smp.-App. erhitzt): 190°, Zersetzung ab 203°.

Schmelzpunkt (von 150° ab im Smp.-App. erhitzt): 185°, ab 193° Zersetzung.

---

[1]) Houben-Weil: Meth. d. organ. Chemie.

Halochromie mit konz. Schwefelsäure: gelb bis gelbbraun. Die Mischung mit Trimethylbrasilon zeigt keine wesentliche Schmelzpunktsdepression.

Die Oxydation ist also nicht beim μ-Oxytrimethylbrasilin stehen geblieben, das wahrscheinlich intermediär entsteht, sondern bis zum Diketon weiter gegangen.

Ein zweiter Oxydationsversuch in benzolischer Lösung in der Wärme ergab in analoger Weise eindeutig Trimethylbrasilon.

Nun wurden unter Anwendung anderer Lösungsmittel weitere Versuche angesetzt:

Ein dritter Oxydationsversuch in Methylalkohol, bei dem am Ende der Reaktion die Bleiionen mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden können, gibt ein Oel mit roter Halochromie, die bald in grünliche Fluoreszenz übergeht. Die Fluoreszenz deutet ziemlich sicher darauf hin, daß ein Gemisch des gesuchten Körpers mit Trimethylbrasilon vorlag. In Eisessiglösung entstand eindeutig das Diketon.

Vierter Oxydationsversuch:

Mit einer geringeren Menge Oxydationsmittel als der Aequivalenz entspricht, entstand jeweils ein Oel mit roter Halochromie, die in grünliche Fluoreszenz überging. Eine Trennung der Reaktionsprodukte ließ sich aber unter keinen Umständen herbeiführen. Selbst die bei der Darstellung des μ-Oxytrimethylbrasilins über das Trimethylbrasilon brauchbaren Trennungsmethoden (a) mit mäßig warmem Toluol, in welchen nur das Diketon löslich ist; b) mit verdünnter Essigsäure, in welchen sich nur das μ-Oxytrimethylbrasilin löst) ergaben keine brauchbaren Ergebnisse.

Übersicht über die Oxydationsversuche:

| Temperatur | Dauer | Lösungsmittel | Menge Oxydationsmittel | Ergebnis |
|---|---|---|---|---|
| 20° | 30 Min. | Benzol | aequiv. Menge | Diketon |
| 80° | 30 „ | Benzol | „ „ | „ |
| 20° | 30 „ | Methylalk. | „ „ | Oel |
| 20° | 30 „ | Eisessig | „ „ | Diketon |
| 20° | 30 „ | Benzol | $^2/_3$ d. aequiv. Mg. | Oel |
| 20° | 30 „ turbin. | Benzol | „ „ portionsweise | Oel |

b) Darstellung des μ-Oxytrimethylbrasilins durch Reduktion des Trimethylbrasilons. $C_{19}H_{20}O_6$. [1])

Die bereits von Perkin, Ray und Robinson durchgeführte Reduktion des Trimethylbrasilons mit Zink und Eisessig in alkoholischer Lösung lieferte eine zu schlechte Ausbeute. Da in der vorliegenden Untersuchung eine große Menge des Oxytrimethylbrasilins benötigt wurde, mußte die Vorschrift abgeändert werden. Ohne eine besonders günstige Ausbeute erhalten zu können, erwies sich nach langen Versuchen und Variationen nachfolgende Vorschrift als die bequemste und beste. Es konnte so wenigstens eine Ausbeute von maximal 16—17 % erhalten werden:

3 g Trimethylbrasilon werden zusammen mit Zinkstaub und -flittern in 330 ccm Alkohol aufgeschlämmt, mit 20 ccm Eisessig versetzt und in Einliterflaschen 3 bis 5 Tage lang auf der Schüttelmaschine ununterbrochen bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das von ungelöstem Zink und Diketon abgesaugte Filtrat wird, nachdem die Essigsäure zur Hälfte mit fester Soda neutralisiert ist und 300 ccm Wasser zugefügt sind, im Vakuum bei 40° im Verlauf von 8 Stunden abgedampft. Der

[1]) Perkin, Ray und Robinson, J. Ch. Soc. 1928, I. 1507, 1512 usw. Diss. Werner, Bonn 1936.

in der wässrigen, essigsauren Lösung ausgefallene Niederschlag wird dann abfiltriert (Fraktion I). Nach dem Erkalten wird das Filtrat ammoniakalisch gemacht. Die entstehende Fällung bildet die Fraktion II.

Die schmutzig-braun aussehende Fraktion I wird unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert. Es fällt zunächst etwas Ausgangsmaterial aus. Das Filtrat dieses Produktes gibt nach einigem Stehen eine in langen Nadeln sich abscheidende Verbindung vom Schmelzpunkt 285°, deren Halochromie mit konz. Schwefelsäure zuerst gelb ist, aber rasch nachdunkelt. Nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Halochromie ist diese Verbindung identisch mit dem bimolekularen β-Trimethylbrasilopinakon [1]). Es konnte in Analogie zu den Untersuchungen von Werner [2]) in der Haematoxylinreihe festgestellt werden, daß dieses Pinakon in umso größerer Menge entsteht, je größer die Essigsäurekonzentration ist. Bei einer Säurekonzentration von 6—7 % Essigsäure, wie sie hier für die Darstellung des μ-Oxytrimethylbrasilins in Frage kommt, bildet sich die Verbindung nur in untergeordneter Menge. Bei einer Säurekonzentration von 8—9 % entsteht sie bereits in einer Ausbeute von etwa 12 % des Ausgangsmaterials.

Die mit Ammoniak ausgefällte Fraktion II wird nach 12stündigem Stehen abfiltriert und nach dem Trocknen aus Alkohol umkristallisiert. Sie bildet farblose Rhomboëder.

Schmelzpunkt des reinen Präparates 167—167,5° (Lit. 165°).

Die Halochromie mit konz. Schwefelsäure ist primär rot, jedoch geht sie bald unter Pyryliumsalzbildung in gelb mit grüner Fluoreszenz über.

Löslich in heißem Alkohol, Benzol und viel Eisessig. Nach dem Trocknen der Substanz bei 80° im Vakuum ergibt die Analyse, daß das μ-Oxytrimethylbrasilin vorliegt.

---

[1]) Diss. Hilpert, Bonn 1931.

[2]) Diss. Werner, Bonn 1936.

Analyse:

5,056 mg ergaben beim Trocknen bei 80° im Hochvakuum keinen Gewichtsverlust,

5,056 mg gaben 12,300 mg $CO_2$ und 2,73 mg $H_2O$,

gef. 66,35 % C; 6,04 % H,

ber. f. $C_{19}H_{20}O_6$ 66,25 % C; 5,86 % H.

M. G. 344.

c) Konstitutionsermittlung des μ-Oxytrimethylbrasilins.

Oxydation zum Trimethylbrasilon.

0,2 g μ-Oxytrimethylbrasilin werden in Eisessig in der Siedehitze gelöst und nach dem Erkalten tropfenweise unter Eiskühlung mit einer wässrigen Lösung von 0,1 gr $CrO_3$ versetzt. Nach mehrstündigem Stehen und Verdünnen mit Wasser kann man das z. T. kristalline Reaktionsprodukt abfiltrieren. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig zeigt die Verbindung den Schmelzpunkt des Trimethylbrasilons. Eine Mischprobe gab keine Depression.

Reaktion mit Aceton.

Man löst 0,3 g Oxytrimethylbrasilin auf dem Wasserbade in wasserfreiem Aceton. Nachdem man einen Tropfen konz. Salzsäure zugegeben hat, läßt man das Gemisch in einer Schale an der Luft eindunsten. Es bleibt unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Auch durch Variation dieses Verfahrens ist keine Einwirkung von Aceton auf den Oxykörper zu erzielen. So wurde vergeblich versucht, eine Kondensation durch Phosphorpentoxyd, Phosphorpentachlorid und Kupfersulfat bei tagelangem Schütteln zu erzwingen.

Reaktion mit Cyclohexanon.

0,5 g μ-Oxytrimethylbrasilin werden in 25 ccm frisch destilliertem Cyclohexanon gelöst. Nach Zusatz von etwas wasserfreiem Kupfersulfat wird 5 Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das nach dem Abfiltrieren und Eindampfen erhaltene Oel ließ sich nicht aufarbeiten.

Acetylierungsversuch.

0,2 g μ-Oxytrimethylbrasilin werden in Essigsäureanhydrid gelöst und unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat mit aufgesetztem Steigrohr 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids und Verdünnen mit Wasser fiel ein brauner, amorpher Niederschlag aus, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

d) Untersuchung eines bei der Reduktion des Diketons entstandenen schwarzen Nebenproduktes.

Zur Verbesserung der Ausbeute an μ-Oxytrimethylbrasilin wurde einige Male wie folgt verfahren: Die bei der Reduktion entstandene von Zink und ungelöstem Ausgangsmaterial befreite Lösung wurde unter Zusatz von viel Soda, zunächst ohne Wasserzusatz, bei normalem Druck abgedampft. Es ließen sich so 75 % des angewandton Alkohols regenerieren. Nun wurde Soda bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt und mit der doppelten Menge Wasser verdünnt. Der Rest des Alkohols ließ sich leicht auf dem Wasserbad bei offenem Kolben verdampfen. Aus dem entstandenen, abfiltrierten Niederschlag wurde das mitgefällte Zink mit verdünnter Essigsäure herausgelöst und der Rückstand nach dem Trocknen aus Alkohol umkristallisiert. Es wurde so eine rote, in einem anderen Ansatz olivgrüne, kristalline Verbindung vom Schmelzpunkt 197—198° erhalten. Beide wurden beim Liegen an der Luft tiefschwarz. Dabei änderte sich der Schmelzpunkt auf 193°.

Die Halochromie mit konz. Schwefelsäure war in der Kälte gelb bis orange, in der Wärme dunkelblau mit violettem Ablauf. Die Verbindung löste sich in Essigsäureanhydrid, Alkohol und Eisessig. Gegen verdünntes Alkali war sie beständig. Trotz vieler Versuche konnte die Verbindung nur in zwei Fällen reproduziert werden.

μ-Oxytrimethylbrasilin wurde bei dieser Aufarbeitung nicht erhalten.

Die Molekulargewichtsbestimmung der schwarzen Verbindung nach Rast[1]) ergab das Molekulargewicht 377.

0,0360 g Substanz in 0,7642 g Kampfer gaben eine Schmelzpunktsdepression von 5,0°.

Daraus errechnet sich als Mol.-Gew. = 377.

Analyse der im Vakuum über Calciumchlorid getrockneten Substanz:

1) 5,034 mg Sbst. gaben 12,395 mg $CO_2$ und 2,400 mg $H_2O$;
2) $OCH_3$-Best.: 3,273 mg Sbst. gaben 6,865 mg AgJ,

gefunden: 1) 67,15 % C, 5,33 % H,
2) — — 27,71 % $OCH_3$.

Das würde ungefähr einer Formel:

$C_{19}H_{18}O_6$ mit 3 Methoxylgruppen entsprechen.

Ber. f. $C_{19}H_{17}O_6$ (M.-G. 341,13): 66,84 % C; 5,02 % H,
27,28 % $OCH_3$.

f. $C_{19}H_{18}O_6$: (M.-G. 342,14): 66,64 % C; 5,30 % H.

Für erstere Formel berechnet sich das Molekulargewicht zu 341,13, nach der zweiten zu 342,14. Gefunden nach Rast: 377.

Wahrscheinlich liegt ein chinhydronartiges Produkt vor; doch ließ sich für diese Ansicht durch einen Oxydationsversuch kein Beweis erbringen.

Bei einem Reduktionsversuch der schwarzen Verbindung entstand Anhydrotrimethylbrasilon.

0,2 g der schwarzen Verbindung wurden in Alkohol gelöst und mit einem Tropfen Salzsäure versetzt. Dann wurde eine konz. wässrige Lösung von Natriumhyposulfit zugegeben und das Ganze 2 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel ein Niederschlag aus, der aus wässrigem Alkohol winzige kristalline Nädelchen vom Schmelzpunkt 195° gab.

Die Halochromie mit kalter Schwefelsäure war gelb, mit heißer Schwefelsäure tiefviolett (wie die des Ausgangs-

[1]) Siehe Gattermann, Prax, S. 80.

materials); in Alkohol und heißem Eisessig war die Substanz löslich.

Analyse:

2,711 mg Sbst. gaben: 7,04 mg $CO_2$ und 1,230 mg $H_2O$.

Gef.: 70,82 % C, 5,08 % H,

Ber. f. $C_{19}H_{16}O_5$ 70,37 % C, 4,97 % H.

Nach der Analyse, dem Verhalten gegen Schwefelsäure und der Lage des Schmelzpunktes lag Anhydrotrimethylbrasilon vor, mit dem das Reduktionsprodukt auch keine Schmelzpunktsdepression gab (s. A. 1. e).

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die schwarze Substanz verlief folgendermaßen:

0,2 g der Verbindung wurden 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde das restliche Essigsäureanhydrid mit Wasser zerstört und das Reaktionsprodukt mit viel Wasser als grünlich schwarzer Niederschlag ausgefällt. Nach dem Trocknen wurde das Reaktionsprodukt zunächst aus Benzol, dann aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol und zum Schluß noch zweimal unter Zusatz von etwas Tierkohle aus reinem Aethylalkohol umkristallisiert. Die Verbindung bildete dann fast farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 176°, die in Alkohol und Benzol löslich waren.

Die Halochromie mit kalter konz. Schwefelsäure war gelb, mit heißer: blaugrün.

Analyse:

5,191 mg Sbst. gaben 13,120 mg $CO_2$ und 2,360 mg $H_2O$.

Gefunden: 68,93 % C, 5,09 % H.

Ber. f. $C_{20}H_{18}O_6$ 68,85 % C, 4,96 % H.

Nach der Analyse lag also Acetyl-anhydrobrasilon vor, dessen Schmelzpunkt zu 174—176° angegeben wird. [1])

Aus alledem — namentlich aus dem letzten Versuch — müssen wir schließen, daß die eine Komponente der schwarzen

[1]) Mon. f. Chem. 16, 914.

Molekül-Verbindung Anhydrotrimethylbrasilon ist; die zweite Komponente zu isolieren, gelang nicht.

Alle Versuche, die Konstitutionsfrage der schwarzen Substanz auf synthetischem Wege zu lösen, verliefen negativ. Eine Modellsubstanz wurde erhalten, als ein Gemisch von p-Naphthochinon und Anhydrotrimethylbrasilon (letzteres ist ein Naphtholderivat) im monomolekularen Verhältnis aus Eisessig kristallisiert wurde. Es bildeten sich prachtvoll dunkelweinrote, fast schwarze Kristalle.

3. Reduktion des μ-Oxytrimethylbrasilins.

a) Hydrierung des μ-Oxytrimethylbrasilins mit $Pd/BaSO_4$ als Katalysator zum Anhydrotrimethylbrasilin: $C_{19}H_{18}O_4$.

2 g μ-Oxytrimethylbrasilin werden in 50 ccm Eisessig gelöst und unter Zugabe von 0,2—0,3 g $Pd/BaSO_4$ [1])-Katalysator in einer Schüttelbirne mit Wasserstoff geschüttelt. Nach einigen Stunden sind ca. 145 ccm Wasserstoff aufgenommen (d. i. etwa 10% mehr als ein Mol.). Die Reaktion wird nun unterbrochen und das Reaktionsprodukt nach dem Abfiltrieren des Katalysators durch Zusatz von fester Soda und Wasser ausgefällt. Das Rohprodukt gibt beim Umkristallisieren aus Alkohol lange, dünne Nädelchen, die bei 170—171° schmelzen und mit konz. Schwefelsäure eine orangegelbe Halochromie zeigen. Durch einen Mischschmelzpunkt kann eindeutig die Identität des Reduktionsproduktes mit Anhydrotrimethylbrasilin[2]) vom Schmelzpunkt 170—171° festgestellt werden.

Entsprechende Hydrierungsversuche in absolutem Aethylalkohol und in absolutem Methylalkohol verliefen negativ. Es wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

b) Reduktionsversuch mit Eisessig und Zink.

0,5 g μ-Oxytrimethylbrasilin wurden 3 Stunden lang in Eisessiglösung mit Zinkstaub und -flittern gekocht. Beim

[1]) bereitet nach Houben-Weil: Meth. d. organ. Chem. Bd. II S. 323/24.

[2]) Siehe unter Nr. I, 1. c.

Verdünnen mit Wasser fiel ein gelblicher Niederschlag aus, der nicht umkristallisiert werden konnte.

c) Reduktion mit Natriumhyposulfit zum Anhydrotrimethylbrasilin: $C_{19}H_{18}O_4$.

Man gibt zu der alkoholischen Lösung von 2 g μ-Oxytrimethylbrasilin eine konz. wässrige Lösung von 4 g Natriumhyposulfit und einen Tropfen konz. Salzsäure. Nach 2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade fällt, in geringer Menge beim Erkalten, in größerer Menge nach dem Verdünnen mit Wasser, ein kristalliner Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und auf Ton abgepreßt wird. Aus Alkohol werden schöne, lange Nadeln erhalten, die sich durch Halochromie, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt eindeutig als Anhydrotrimethylbrasilin erweisen.

d) Reduktionsversuch mit Methanol und Formaldehyd.

0,8 g μ-Oxytrimethylbrasilin wurden unter Zusatz einiger Tropfen 40%iger Formaldehydlösung in reinstem Methanol gelöst und 3 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Während dieser Zeit wurde noch mehrfach Formaldehyd zugegeben. Beim Abdampfen des Lösungsmittels blieb unverändertes Ausgangsmaterial zurück.

e) Reduktionsversuch mit Zink und Ammoniak im Bombenrohr.

0,5 g μ-Oxytrimethylbrasilin wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst. Nach Zugabe des gleichen Volumens einer 25%igen wässrigen Ammoniaklösung und überschüssigen Zinkstaubs wurde das Ganze im Bombenrohr eingeschmolzen. Beim Versuch 1 wurde $1^1/_2$ Stunden bis 110°, beim Versuch 2 $1^1/_2$ Stunden bis 140° im Bombenofen erhitzt. Nach dem Oeffnen der unter starkem Wasserstoffdruck stehenden Bomben wurde das überschüssige Zink abfiltriert und das Reaktionsprodukt durch Ausäthern isoliert. Es bildete aus Alkohol

Rhomboëder vom Smp. 167° und war identisch mit dem Ausgangsmaterial.

Es sind noch einige weitere Reduktionsversuche ausgeführt worden, die jedoch entweder nur Ausgangsmaterial oder vollständig verharzte Produkte lieferten. In der im theoretischen Teil gebrachten Tabelle sind die Reduktionsversuche in ihrer Gesamtheit zusammengestellt.

### 4. Salze des μ-Oxytrimethylbrasilins.

#### a) Perchlorat $(C_{19}H_{19}O_5) \cdot ClO_4$.

0,15 g μ-Oxytrimethylbrasilin werden in heißem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten wird mit einigen Tropfen 70%iger wässriger Perchlorsäure versetzt. Aus der intensiv rot gefärbten Lösung kristallisiert im Vakuumexsikkator über Natronkalk das Perchlorat bald in roten Nädelchen aus, die 1 bis 2 Tage lang sorgfältig im Exsikkator über Natronkalk getrocknet werden.

Analyse:

14,283 mg Sbst. gaben 4,990 mg AgCl.

| | |
|---|---|
| Gefunden: | 8,64 % Cl. |
| Ber. f. $(C_{19}H_{19}O_5)\ ClO_4$ | 8,31 % Cl. |

M. G. 426,6.

Zum Konstitutionsbeweis wurden 0,1 g Perchlorat in Alkohol gelöst und 2 Tropfen wässriges Ammoniak hinzugegeben. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus, der sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol durch Halochromie, Schmelzpunkt und Kristallform eindeutig als μ-Oxytrimethylbrasilin erwies.

#### b) Chloride $(C_{19}H_{19}O_5)\ Cl \cdot 2H_2O$ und $(C_{19}H_{19}O_5)\ Cl \cdot H_2O$.

Zu einer Lösung von 0,2 g μ-Oxytrimethylbrasilin in Alkohol werden 2—3 Tropfen konz. Salzsäure gegeben. Nach kurzer Zeit erstarrt das Reaktionsgemisch zu schönen roten Nädelchen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator über Natronkalk ist das Salz fertig zur Analyse.

Analyse:

12,999 mg Sbst. gaben 4,705 mg AgCl.

Gefunden: 8,95 % Cl.

Ber. f. $(C_{19}H_{19}O_5)$ Cl · $2H_2O$: 8,90 % Cl.

M. G. 398,5.

Durch Erwärmen des Salzes in der Trockenpistole im Vakuum auf die Temperatur des siedenden Aethers gelingt es, ein Mol. Wasser abzuspalten:

0,0985 g Sbst. nahmen innerhalb 36 Stunden um 0,005 g ab = 5,07 Gewichtsprozent.

Ber. f. eine Gewichtsabnahme von 1 Mol. Wasser aus $(C_{19}H_{19}O_5)$ Cl · $2H_2O$: 4,52 Gewichtsprozent.

Analyse:

5,091 Sbst. gaben 11,115 mg $CO_2$; 2,55 mg $H_2O$,

9,541 mg Sbst. gaben 3,660 mg AgCl.

Gefunden: 59,55 % C, 5,60 % H, 9,49 % Cl.

Ber. f. $(C_{19}H_{19}O_5)$ Cl · $H_2O$: 59,92 % C, 5,56 % H, 9,32 % Cl.

M. G. 380,5.

Der Versuch, auch das letzte Hydratwasser aus der ätherkonstanten Substanz im Vakuum über siedendem Benzol abzuspalten, scheiterte. Es treten hier bereits weitere Zersetzungen auf, wie die Analysen zeigen.

Analyse:

4,899 mg Sbst. gaben 10,915 mg $CO_2$, 2,450 mg $H_2O$.

7,621 mg Sbst. gaben 2,475 mg AgCl.

Gefunden: 60,76 % C, 5,60 % H, 8,03 % Cl.

Ber. f. $(C_{19}H_{19}O_5)$ Cl: 62,90 % C, 5,27 % H, 9,78 % Cl.

Diese Zersetzung, die nach den Analysenwerten sehr wahrscheinlich unter Methylchlorid-Abspaltung vonstatten geht, veranlaßte mich zu dem Versuch, durch quantitative Methylchloridabspaltung zu einem einheitlichen chinoiden Körper zu kommen. Die Substanz wurde daher im Vakuum der Temperatur des siedenden Xylols unterworfen. 0,0202 g erlitten bis zur Gewichtskonstanz eine Abnahme an Gewicht von 0,0048 g = 23,76 % des Gesamtgewichts.

Ber. f. d. Gewichtsabnahme von $2H_2O + 1CH_3Cl$ : 21,71 %.

Das erhaltene schwarze, amorphe Produkt ergab folgende Analyse:

4,855 mg Sbst. gaben 12,550 mg $CO_2$ und 2,200 mg $H_2O$.
10,982 mg Sbst. gaben 0,435 mg AgCl.
3,027 mg Sbst. gaben 5,350 mg AgJ.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{16}O_5$ | M. G. 312. |
|---|---|---|
| 70,50 % C | 69,23 % C | |
| 5,07 % H | 5,13 % H | |
| 0,98 % Cl | 0,00 % Cl | |
| 23,35 % $OCH_3$ | 19,87 % $OCH_3$. | |

Zur Kontrolle wurde eine etwas größere Probe an Chlorid der gleichen Behandlung ausgesetzt. Es wurden mit dem schwarzen Produkt fast die gleichen Analysenresultate wie bei der ersten Substanzprobe erhalten.

4,600 mg gaben 11,875 mg $CO_2$, 1,990 mg $H_2O$.
6,374 mg gaben 0,140 mg AgCl.
3,301 mg gaben 5,910 mg AgJ.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{16}O_5$ |
|---|---|
| 70,41 % C | 69,23 % C |
| 4,84 % H | 5,13 % H |
| 0,54 % Cl | 0,00 % Cl |
| 23,65 % $OCH_3$ | 19,87 % $OCH_3$. |

Danach war die Reaktion im wesentlichen in dem gewünschten Sinne verlaufen, und es war eine chinoide Substanz von der annähernden Formel $C_{18}H_{16}O_5$ entstanden (siehe den theoretischen Teil).

Alle Versuche aber, die in Alkohol, Eisessig und Benzol lösliche Verbindung durch Umkristallisieren zu reinigen, scheiterten. Durch fraktionierte Fällung mit Petroläther wurde schließlich beim langsamen, 14tägigen Verdunsten eine III. Fraktion erhalten, die nach dem Trocknen im Exsikkator ein schwarzes, anscheinend amorphes Pulver mit schönem, glänzendem Bruch bildete.

Die Analyse ergab folgende Resultate:
4,735 mg Sbst. gaben 11,605 mg $CO_2$ und 2,15 mg $H_2O$,
2,700 mg Sbst. gaben 6,640 mg $CO_2$ und 1,210 mg $H_2O$,
3,047 mg Sbst. gaben 4,675 mg AgJ,
14,556 mg Sbst. gaben 0,400 mg AgCl.

| Gefunden: | | Berechnet für $C_{18}H_{16}O_5$: |
|---|---|---|
| 66,84 % C<br>67,07 % C | 66,96 | 69,23 % C |
| 5,08 % H<br>5,02 % H | 5,05 | 5,13 % H |
| 20,27 % $OCH_3$ | | 19,87 % $OCH_3$ |
| 0,68 % Cl | | 0,00 % Cl. |

Der Reinigungsversuch war also ergebnislos verlaufen. Die Lösungsfarbe des Produktes in Alkohol ist braungelb; in Wasser und Petroläther sowie Ligroïn ist es unlöslich. Ein Acetylierungsversuch ergab ebenfalls kein brauchbares Resultat.

c) Bromid. $(C_{19}H_{19}O_5)\ Br \cdot {}^1/_2H_2O$.

Man gibt zu einer möglichst konz. alkoholischen Lösung von 0,3 g μ-Oxytrimethylbrasilin einige Tropfen reine 50 %ige Bromwasserstoffsäure. Nach einigem Stehen kristallisiert das Bromid in kleinen roten Nädelchen aus. Nach dem Absaugen wird es im Vakuum bei der Temperatur des siedenden Aethers bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Salz liefert dann folgende Analyse:

Analyse:
7,821 mg Sbst. gaben 3,520 mg AgBr,
4,545 mg Sbst. gaben 9,105 mg $CO_2$; 2,080 mg $H_2O$,
Gefunden: 54,64 % C; 5,12 % H; 19,15 % Br.
Ber. f. $(C_{19}H_{19}O_5)\,Br \cdot {}^1/_2H_2O$: 54,80 % C; 4,85 % H; 19,21 % Br.

Die Analyse einer zweiten Probe, die nicht vorher im Vakuum über Aether getrocknet wurde, zeigt, daß die Zusammensetzung des Bromids je nach dem Trocknen etwas verschieden ausfällt.

Analyse:
10,010 mg Sbst. gaben 4,815 mg AgBr.
Gefunden: 20,47 % Br.
Ber. f. $(C_{19}H_{19}O_5)$ Br. 19,64 % Br.
M. G. 407.

Es liegt also hier ein Salz vor, das etwas überschüssigen Bromwasserstoff enthält.

d) Versuch zur Darstellung des Jodids.

Die alkoholische Lösung des μ-Oxytrimethylbrasilins wurde mit einigen Tropfen 50 %iger Jodwasserstoffsäure versetzt. Es schied sich bald ein kristalliner Niederschlag von roten Nädelchen aus. Nach 24-stündigem Trocknen über Natronkalk wurde das Jodid analysiert. Die Analysen stimmten auf keine einfache Formel.

Alle Versuche, die Ausgangsverbindung zu regenerieren (mit wässrigem Ammoniak und mit Ammoniumsulfit) gaben nur amorphe Fällungen, die nicht mehr zur Kristallisation zu bringen waren.

e) Saures Sulfat $(C_{19}H_{19}O_5)$ $SO_4H$.

0,2 g μ-Oxytrimethylbrasilin werden in möglichst wenig Alkohol gelöst und zur Lösung 1—2 Tropfen reine konz. Schwefelsäure gegeben. Das Sulfat kristallisiert alsbald in roten Nädelchen aus, wobei die ganze Lösung kristallin erstarrt. Nach dem Absaugen und Trocknen des Salzes wurde es analysiert.

14,948 mg Sbst. gaben 8,060 mg $BaSO_4$.
Gefunden: 7,41 % S.
Ber. f. $(C_{19}H_{19}O_5)$ $SO_4H$: 7,56 % S.
M. G. 424.

5. μ-Oxytetramethylbrasilin $(C_{20}H_{22}O_6)$.

2 g μ-Oxytrimethylbrasilin werden in einem kleinen Kölbchen mit 5—6 Pastillen von festem Kaliumhydroxyd (Gewicht je 0,1

bis 0,12 g) und 0,5 ccm Alkohol solange auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich aus dem Gemisch eine glasige Masse gebildet hat. Dies ist nach 1—2 Stunden der Fall.

Die Methylierung wird im Verlauf von etwa 16 Stunden mit Methyljodid durchgeführt, wobei man durch wiederholten Zusatz von Kalilauge und Methyljodid für überschüssiges Alkali und genügendes Methylierungsmittel sorgen muß. Nach beendigter Reaktion wird mit heißem Wasser verdünnt und so das Reaktionsprodukt als Oel ausgefällt. Es wird mit Aether aufgenommen; nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein in Eis bald glasig erstarrendes Oel, das in fast allen organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther und in Wasser, gut löslich ist. Das Erstarrungsprodukt wird durch nochmaliges Aufnehmen in Aether, Filtrieren der Lösung und Verdunsten des Aethers gereinigt. Die Substanz ließ sich aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren. In der Halochromie entspricht sie vollständig dem Ausgangsmaterial (rote Lösungsfarbe mit allmählich einsetzender gelbgrüner Fluoreszenz), nur tritt die Pyryliumsalzbildung etwas langsamer auf. Der gelbe, glasige Methyläther hat einen Erweichungsbereich von 54—60°.

Analyse:

4,743 mg Sbst. gaben 11,645 mg $CO_2$; 2,720 mg $H_2O$,

3,411 mg Sbst. gaben 9,170 mg AgJ.

Gefunden: 66,96 % C; 6,42 % H; 35,52 % $OCH_3$.

Ber. für $C_{20}H_{22}O_6$: 67,04 % C; 6,15 % H; 34,64 % $OCH_3$.

M. G. 358.

Für ein Erstarrungsprodukt ist die Analyse durchaus befriedigend.

6. Reduktion des μ-Oxytetramethylbrasilins.

a) Versuch einer katalytischen Hydrierung mit $Pd/BaSO_4$ als Katalysator in Eisessig.

0,5 g in Eisessig gelöster μ-Oxytetramethyläther wurden mit $Pd/BaSO_4$ als Katalysator in einer Schüttelbirne mit Wasser-

stoff bei Atmosphärendruck geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme ging bei zwei Versuchen nur sehr langsam vonstatten. Erst nach 10 Stunden war die erforderliche Menge Wasserstoff absorbiert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser und fester Soda ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet; er ließ sich aber nicht umkristallisieren. Nur in einem der beiden Ansätze gelang es, geringe Mengen eines kristallinen Produktes zu isolieren, das sich aber nicht identifizieren ließ. Im übrigen war eine weitergehende Verharzung eingetreten; ein Perchlorat ließ sich auch nicht isolieren.

b) Versuch einer katalytischen Hydrierung mit $Pd/BaSO_4$-Katalysator in 100%iger Ameisensäure.

0,5 g μ-Oxytetramethylbrasilin wurden in 25 g 100%iger Ameisensäure gelöst und in der Schüttelbirne der Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart des Katalysators ausgesetzt. Nach 7 Stunden war die nötige Wasserstoffmenge aufgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde mit wässriger Soda ausgefällt. Es entstand eine schwarze Masse, die sich nicht aufarbeiten ließ und auch kein Perchlorat lieferte.

c) Reduktion mit Natriumhyposulfit zum Anhydrotrimethylbrasilin ($C_{19}H_{18}O_4$).

Man löst 0,5 g μ-Oxytetramethylbrasilin in Alkohol, gibt eine konz. wässrige Lösung von 2 g Natriumhyposulfit hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad. Zur Beschleunigung der Reaktion werden 2—3 Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt. Nach $1^1/_2$ Stunden wird der Versuch unterbrochen und das Reaktionsgemisch abgekühlt; dabei beginnt die Abscheidung kristalliner Nadeln. Zur vollständigen Ausfällung des Reaktionsproduktes verdünnt man mit Wasser und macht schwach ammoniakalisch. Der nach einigem Stehen abfiltrierte Niederschlag läßt sich hervorragend gut aus Alkohol umkristallisieren. Schöne, schwach gelbliche Nädelchen vom Smp. 170°, die identisch mit dem Anhydrotrimethylbrasilin sind.

7. Salze des μ-Oxytetramethylbrasilins.

a) Perchlorat $(C_{20}H_{21}O_5)\ ClO_4$.

Das Salz wird in alkoholischer Lösung mit wässriger 70%iger Perchlorsäure dargestellt. Es kristallisiert in sehr schönen roten Nädelchen. Nach dem Abfiltrieren wird es mit Aether zur Entfernung überschüssiger Perchlorsäure gewaschen und dann über Natronkalk getrocknet.

Analyse:
10,659 mg Sbst. gaben 3,540 mg AgCl.
Gefunden: 8,22 % Cl.
Ber. f. $(C_{20}H_{21}O_5)\ ClO_4$: 8,05 % Cl.
M. G. 440,5.

b) Chlorid $(C_{20}H_{21}O_5)\ Cl \cdot 3\,H_2O$.

Eine sehr konzentrierte alkoholische Lösung des Tetramethyläthers wird mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisiert aus dem intensiv rotgefärbten Reaktionsgemisch das Chlorid in nadeligen Kristallen aus. Es besitzt eine etwas dunkler rote Farbe als das entsprechende Salz des Trimethyläthers. Das über Natronkalk getrocknete Produkt ergab folgende Analysenwerte:

Analyse:
4,915 mg Sbst. gaben 10,030 mg $CO_2$ und 2,72 mg $H_2O$,
12,058 mg Sbst. gaben 3,780 mg AgCl.
Gefunden: 55,66 % C; 6,19 % H; 7,74 % Cl.
Ber. f. $(C_{20}H_{21}O_5)\ Cl \cdot 3H_2O$: 55,75 % C; 6,32 % H; 8,24 % Cl.
M. G. 430,7.

Es wurde versucht, das Chlorid im Vakuum über siedendem Aether wasserfrei zu erhalten. Jedoch zeigte die Analyse der so behandelten Substanz, daß bereits bei der Siedetemperatur des Aethers eine tiefergehende Zersetzung vor sich geht.

Analyse der über siedendem Aether getrockneten Substanz:

0,0198 g Sbst. nehmen um 0,0039 g ab.
9,416 mg Sbst. gaben 2,220 mg AgCl.
Gefunden: 5,83 % Cl.
Ber. f. $(C_{20}H_{21}O_5)Cl$ 9,42 % Cl.
Ber. f. $(C_{20}H_{21}O_5Cl)H_2O$ 8,99 % Cl.

c) Bromid $(C_{20}H_{21}O_5)Br.{}^1/_2HBr \cdot 2H_2O$ u. $(C_{20}H_{21}O_5)Br \cdot 2H_2O$.

Man versetzt die alkoholische Lösung des Tetramethyläthers mit 50%iger wässriger Bromwasserstoffsäure. Es entsteht ein gut kristallisiertes rotes Salz, das etwas dunkler rot gefärbt ist als die entsprechende Verbindung des Trimethyläthers. Nach dem Trocknen über Natronkalk bei gewöhnlicher Temperatur gab das Salz folgende Analysenwerte:

4,713 mg Sbst. gaben 8,370 mg $CO_2$ und 2,150 mg $H_2O$,
8,076 mg Sbst. gaben 4,505 mg AgBr.
Gefunden: 48,44 %C; 5,10 %H; 23,74 %Br.
Ber. f. $(C_{20}H_{21}O_5)Br \cdot {}^1/_2HBr \cdot 2H_2O$: 48,24 %C; 5,17 %H; 24,09 %Br.
M. G. 497, 5.

Erhitzt man dieses Salz bei der Temperatur des siedenden Aethers im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz, so verliert es den überschüssigen Bromwasserstoff und geht in das normale Dihydrat über:

Analyse:
8,535 mg Sbst. gaben 3,455 mg AgBr.
Gefunden: 17,23 % Br.
Ber. f. $(C_{20}H_{21}O_5)Br \cdot 2H_2O$: 17,49 % Br.
M. G. 457.

d) Versuch zur Darstellung eines Jodids.

Die alkoholische Lösung des Tetramethyläthers wurde mit 50%iger Jodwasserstoffsäure versetzt. Es kristallisierte bald ein schönes, rot gefärbtes Produkt aus, das nach dem Trocknen bei der Analyse jedoch viel zu hohe Jodwerte lieferte.

8. Versuche zur Darstellung des μ-Aminotrimethylbrasilins.

a) In die alkoholische Lösung von 0,5 g μ-Oxytrimethylbrasilin wurde bei 0° ein trockener Strom von Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Am nächsten Tag wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und der kristallin ausgefallene Niederschlag nach einigen Stunden abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Es wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

b) 0,5 g des Chlorids des μ-Oxytrimethylbrasilins wurden in eine bei 0° gesättigte Lösung von Ammoniak in Alkohol eingetragen. Das rote Chlorid zersetzte sich sofort unter Aufbrausen und Entfärbung. Es schied sich ein weißer Niederschlag aus, der sich bei weiterem Einleiten von Ammoniak wieder auflöste. Nach einigem Stehen wurde das Gemisch solange eingedampft, bis ein gelbliches, mit kleinen nadeligen Kristallen durchsetztes Oel hinterblieb. Beim Behandeln des Rückstandes mit Aether blieben die Kristalle zurück; sie bestanden aus Ammoniumchlorid. Aus der abgedampften ätherischen Lösung ließ sich das Ausgangsmaterial in guter Ausbeute zurückgewinnen.

9. Versuche zur Darstellung eines μ-Cyantrimethylbrasilins.

a) in alkoholischer Lösung.

0,5 g μ-Oxytrimethylbrasilin wurden in alkoholischer Lösung mit einer konz. wässrigen Cyankaliumlösung versetzt. Dann wurde tropfenweise unter Umschütteln konz. Salzsäure zugegeben. Bei jedem Tropfen Salzsäure trat eine Rotfärbung ein, die jedoch sehr schnell verschwand. Das Zutropfen der Salzsäure wurde solange fortgesetzt, bis die Rötung erhalten blieb. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Es lag unverändertes Ausgangsmaterial vor.

b) in benzolischer Lösung.

1,2 g μ-Oxytrimethylbrasilin wurden in der Siedehitze in Benzol gelöst und vorsichtig mit einer konz. wässrigen Lösung von Kaliumcyanid unterschichtet. Dann wurde unter Umschütteln tropfenweise konz. Salzsäure zugesetzt. Wie bei dem Versuch in alkoholischer Lösung, trat eine zunächst schnell verschwindende Rotfärbung ein. Sobald die Färbung bestehen blieb, wurde der Versuch unterbrochen. Die abgetrennte Benzolschicht wurde nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat eingedunstet. Es hinterblieb ein fein kristallines Pulver, das, aus Alkohol umkristallisiert, kleine Rhomboëder bildete und sich als identisch mit dem Ausgangsmaterial erwies.

c) auf trockenem Wege.

0,4 g Chlorid wurden innig mit fein gepulvertem Quecksilber(II)cyanid vermischt. Dann wurde das Ganze in einem Oelbad 1 Stunde auf 150° erhitzt. Unter Graufärbung sinterte die Mischung zusammen, ohne aber zu schmelzen. Die Reaktionsmasse wurde mit Alkohol aufgekocht, dann wurde filtriert und das Filtrat zur Kristallisation stehen gelassen. Es fiel lediglich etwas Quecksilbercyanid aus. Der im Wasser unlösliche Anteil ließ sich nicht aufarbeiten.

## II. 10,11-Dimethoxychrominden.

1. Darstellung der β-Phenoxypropionsäure. [1])

Man gibt zu einer heißen, konz. Lösung von 150 g gereinigter Kalilauge 240 g Phenol und erwärmt bis zur klaren Lösung. Nun fügt man in kleinen Anteilen abwechselnd eine heiße Lösung von 100 g β-Chlorpropionsäure in 25 ccm Wasser und eine wässrige Lösung von 75 g Aetzkali hinzu. Das Reaktionsgemisch, das am Schluß der Reaktion alkalisch reagieren muß,

[1]) Diss. Breith, Bonn 1929; B. 57, 204—207.

wird noch 5 Minuten aufgekocht. Nach dem Erkalten wird mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Um der ätherischen Schicht die gebildete Phenoxypropionsäure zu entziehen, wird mehrmals mit verdünnter Sodalösung extrahiert. Überschüssiges Phenol bleibt dabei im Aether gelöst. Aus den vereinigten Sodaauszügen fällt beim Ansäuern mit Salzsäure die β-Phenoxypropionsäure in feinen kristallinen Blättchen aus. Nach einiger Zeit wird der Niederschlag abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Das so erhaltene Produkt hat einen Smp. von 96—97° und ist für die Kondensation zu Chromanon genügend rein.

Eine kleine aus viel Ligroïn umkristallisierte Probe zeigte denselben Schmelzpunkt.

Ausbeute: 40—50 g = 29—36 % d. Th.

Löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen in Wasser und Ligroïn.

Bei Verwendung von β-Brompropionsäure ist die Ausbeute: 50 g = 46 % d. Th.

2. Darstellung von Chromanon.

40 g über Phosphorpentoxyd tagelang sorgfältig getrocknete β-Phenoxypropionsäure werden in 200—250 ccm absol. wasserfreiem Benzol gelöst. Dann hält man bei aufgesetztem Phosphorpentoxydrohr die Lösung auf dem Oelbad 8 Stunden am Sieden und fügt alle 30 Minuten ca. 15 g Phosphorpentoxyd hinzu, bis man nach ungefähr 5 Stunden 120—140 g des Oxyds verbraucht hat. Nach beendigter Reaktion wird das überstehende Benzol abgegossen und der durch Adsorption rotgefärbte Kuchen noch dreimal je 1 Stunde mit Benzol ausgekocht. Den Rückstand zersetzt man vorsichtig unter Kühlung mit Eis bis alles in Lösung gegangen ist. Die eiskalte Lösung wird alkalisch gemacht und dreimal mit Benzol ausgezogen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat werden die vereinigten Benzolauszüge abgedampft. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert.

Der Siedepunkt des Chromanons liegt bei 17 mm Hg bei 134—136°.

Das Destillat erstarrt beim Einstellen in Eis zu fast farblosen Kristallen, die bei 36—38° schmelzen (Lit. 39—40°).

Die Ausbeute hängt sehr stark von unbekannten Einflüssen ab, sodaß aus den einzelnen Ansätzen 8,3 g bis 20 g Chromanon = 22—54 % d. Th. erhalten wurden. [1])

3. 3'4'-Dimethoxybenzal-chromanon ($C_{18}H_{16}O_4$). [2])

Man braucht zur Darstellung des Dimethoxybenzal-chromanons Veratrumaldehyd [3]), der folgendermaßen erhalten wird:

20 g Vanillin werden in 40 ccm 10 %iger Kalilauge in der Wärme gelöst. Bei einer Temperatur von 60—70° wird die Lösung portionsweise unter Umschütteln mit 20 g Dimethylsulfat versetzt. Sobald das Reaktionsgemisch, das immer alkalisch reagieren muß, sauer ist, wird abwechselnd 10 %ige Kalilauge und ein Anteil an Dimethylsulfat zugesetzt. Nach beendigter Reaktion wird schnell abgekühlt und ausgeäthert. Um der ätherischen Lösung nichtmethylierte Substanz zu entziehen, wird sie noch zweimal mit verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung läßt man am besten an der Luft verdunsten. Man erhält so den Vanillinmethyläther in sehr schönen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 42°. — Löslich in Aether, Alkohol und Benzol.

Die Kondensation des Chromanons mit Veratrumaldehyd erfolgt nach der von Breith angegebenen Vorschrift unter einiger Abänderung beim Aufarbeiten:

3 g Chromanon und 3,3 g Vanillinmethyläther werden in möglichst wenig absolutem Alkohol durch gelindes Erwärmen

---

[1]) Herrn cand. phil. Henkel sei an dieser Stelle für seine Unterstützung bei der Darstelluug des Chromanons bestens gedankt.

[2]) Siehe Diss. Breith, Bonn 1929.

[3]) Siehe Diss. Hoyer, Bonn 1930; Diss. Kunze, Bonn 1926 und Rosemund, B. 43, 4315.

gelöst. In diese Lösung wird unter Eiskühlung ein trockener Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung färbt sich bald blutrot und erstarrt nach einiger Zeit (1—2 Stunden) fast vollständig. Man beendet dann das Einleiten des Chlorwasserstoffes, da sein weiteres Einwirken nur verharzend wirkt, und gibt das Reaktionsgemisch in kleinen Anteilen in Eiswasser. Man erhält auf diese Weise kein Harz, wie Breith angibt, sondern einen schönen gelben, flockigen Niederschlag. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet das Kondensationsprodukt ein schwach gelbstichiges, hervorragend kristallines Produkt.

Smp. 123,5—124,5° (Lit. 116—117°).

Ausbeute: 2,3—4 g = 40—50 % d. Th.

Halochromie mit konz. Schwefelsäure blutrot.

Löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol.

Analyse der bei Zimmertemperatur im Vakuum über $P_2O_5$ getrockneten Substanz:

Analyse:

5,152 mg Sbst. gaben 13,730 mg $CO_2$ und 2,560 mg $H_2O$.

| | |
|---|---|
| Gefunden: | 72,68 % C; 5,56 % H. |
| Ber. f. $C_{18}H_{16}O_4$: | 72,94 % C; 5,45 % H. |

M. G. 296.

4. 3,4'-Dimethoxybenzyl-chromanon ($C_{18}H_{18}O_4$).

1 g 3',4'-Dimethoxybenzal-chromanon wird in der erforderlichen Menge Eisessig gelöst. Nach Zusatz von drei kleinen Spatelspitzen Pd/$BaSO_4$-Katalysator wird die Lösung in einer Schüttelbirne mit reinem Wasserstoff geschüttelt. Nach etwa 2 Stunden ist etwas mehr als die erforderliche Menge (76 ccm) absorbiert. Man läßt nun das Reaktionsgemisch etwa 12 Stunden in der Wasserstoffatmosphäre stehen und filtriert den Katalysator durch zwei Filter ab. Aus der Eisessiglösung fällt nach dem Verdünnen mit Wasser und nach dem Neutralisieren mit fester Soda ein schmutzig braunes Oel aus, das nach einiger Zeit in kristallinen Krusten erstarrt. Das Reaktions-

produkt kristallisiert nach dem Trocknen auf Ton aus wenig Alkohol bei Eiskühlung in kleinen farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 88,5—89,5°.

Halochromie in konz. Schwefelsäure: hell zitronengelb.

Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether.

Analyse der bei Zimmertemperatur im Vakuum über $P_2O_5$ getrockneten Substanz:

4,190 mg Sbst. gaben 11,130 mg $CO_2$ und 2,375 mg $H_2O$.

| | | |
|---|---|---|
| Gefunden: | 72,45 % C; | 6,34 % H. |
| Ber. f. $C_{18}H_{18}O_4$ | 72,45 % C; | 6,09 % H. |

M. G. 298, 14.

### 5. 10,11-Dimethoxychrominden ($C_{18}H_{16}O_3$). [1])

0,5 g reines, sorgfältig über $P_2O_5$ getrocknetes 3',4'-Dimethoxybenzyl-chromanon werden in 25 ccm absol., wasserfreiem Benzol gelöst. Nach Zusatz von 6 Spatelspitzen Phosphorpentoxyd, das sich mit der Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur violett anfärbt, läßt man das Reaktionsgemisch unter Rückfluß bei aufgesetztem Phosphorpentoxydrohr 10 Minuten kochen. Dabei färbt sich das Phosphorpentoxyd durch Adsorption rotbraun. Nach 10, 20 und 30 Minuten setzt man noch je einmal 3 Spatelspitzen Phosphorpentoxyd zu. Wenn das Gemisch 40 Minuten gekocht hat, gibt man den gut gekühlten Kolbeninhalt auf Eiswasser. Es fällt dabei eine gelbliche, amorphe Substanz aus. Nach Ueberschichten mit 400 ccm Aether wird die wässrige Lösung ammoniakalisch gemacht und 2 bis 3 Stunden stehen gelassen. [2]) Nun wird mit dem überschichteten Aether einmal gut durchgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat 12 Stunden getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers bleibt eine benzolische Lösung zurück, die im Vakuum abgedampft wird.

---

[1]) B. 60, 2, 2146.

[2]) Bei sofortigem Ausäthern lassen sich die Schichten schlecht trennen.

Es hinterbleibt ein mit etwas Oel durchtränktes Kristallpulver, das nach Anreiben mit wenig Aether, wobei im wesentlichen nur das Oel in Lösung geht, auf Ton gegeben wird. Man erhält 0,12 g Rohprodukt, welches bei 172° unter vorheriger Bräunung schmilzt. Das aus Alkohol umkristallisierte reine Ringschlußprodukt schmilzt unter vorheriger Bräunung bei 177—179,5°.

Lange, farblose, mikroskopisch feine, kristalline Härchen, die in Benzol und Alkohol gut löslich sind.

Halochromie in konz. Schwefelsäure rot. Nach einiger Zeit tritt grüngelbe Fluoreszenz auf unter Bildung des entsprechenden Pyryliumsalzes.

Analyse der im Vakuum über Calciumchlorid getrockneten Substanz:

4,970 mg Sbst. gaben 13,975 mg $CO_2$ und 2,610 mg $H_2O$.
Gefunden: 76,69 % C; 5,88 % H.
Ber. f. $C_{18}H_{16}O_3$: 77,11 % C; 5,76 % H.
M. G. 280,12.

6. Eisenchloriddoppelsalz des 10,11-Dimethoxychromindyliumchlorids $(C_{18}H_{15}O_3)FeCl_4$.

Man versetzt in einem kleinen Kölbchen 30 mg 10,11-Dimethoxychrominden mit einigen Kubikzentimetern einer verdünnten Lösung von sublimiertem Ferrichlorid in Eisessig. Die Substanz löst sich schnell mit roter Farbe auf. Zur Oxydation wird die Reaktionslösung kurz aufgekocht, bis sie eine rostbraune Farbe angenommen hat. Es scheiden sich bereits beim Erkalten winzige, rostbraune Nädelchen ab, die nach einiger Zeit abgesaugt werden.

Ausbeute: 30 mg.

Das Salz läßt sich nicht umkristallisieren; es verfärbt sich ab 180° unter Dunkelwerden und geht unter Zersetzungserscheinungen ab 200° in eine harzige Masse über.

Analyse der im Vakuum über Natronkalk getrockneten Substanz:

4,717 mg Sbst. gaben 7,885 mg $CO_2$ und 1,360 mg $H_2O$.
16,389 mg Sbst. gaben 2,740 mg $Fe_2O_3$.
Gefunden: 45,59 % C; 3,23 % H; 11,69 % Fe.
Ber. f. $(C_{18}H_{15}O_3)FeCl_4$: 45,30 % C; 3,34 % H; 12,33 % Fe.
M. G. 476,79.

In Analogie zu dem entsprechenden Doppelsalz des Trimethylbrasilëinchlorids [1]) löst sich das Produkt im Wasser mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz auf. Bei Zugabe von Natriumacetatlösung wird die Lösung farblos, zeigt jedoch beim erneuten Ansäuern wieder die charakteristische Fluoreszenz sehr stark.

## III. Versuche zur Darstellung des 10-Methoxychromindens.

### 1. 3'-Oxybenzal-chromanon ($C_{16}H_{12}O_3$).

Man leitet in eine Lösung von 1 g Chromanon und 0,82 g m-Oxybenzaldehyd in wenig absolutem Alkohol unter Eiskühlung einen Strom getrockneten Chlorwasserstoffs ein. Nach einiger Zeit scheidet sich das salzsaure Salz des Kondensationsproduktes in kristalliner Form ab. Man versetzt das Chlorid mit Eiswasser und filtriert nach mehrstündigem Stehen ab. Das Rohprodukt wird aus viel Alkohol umkristallisiert und gibt dann gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 201°, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösen.

Gut löslich in Alkohol und Essigsäureanhydrid, schwer löslich in Benzol.

Analyse der im Vakuum über Calciumchlorid getrockneten Substanz:

5,056 mg Sbst. gaben 14,120 mg $CO_2$ und 2,200 mg $H_2O$.
Gefunden: 76,16 % C; 4,87 % H.
Ber. f. $C_{16}H_{12}O_3$: 76,19 % C; 4,80 % H.
M. G. 252.

[1]) B. 60, 2, 2147.

2. 3'-Acetoxybenzal-chromanon ($C_{18}H_{14}O_4$).

0,5 g m-Oxybenzalchromanon werden auf dem Wasserbad in Essigsäureanhydrid gelöst und unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann fügt man zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids etwas Wasser hinzu und fällt dann das Reaktionsprodukt mit viel Wasser aus. In der milchigen Lösung ballt sich das Acetylderivat in der Wärme bald zu kleinen, nadeligen Kristallaggregaten zusammen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt das Produkt, das in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird, bei 103—104°.

Farblose Nadeln, die sich in heißem Alkohol, in Essigsäureanhydrid und in Benzol gut lösen. Die Halochromie mit konz. Schwefelsäure ist hellrot.

Analyse der im Vakuum über Calciumchlorid getrockneten Substanz:

4,794 mg Sbst. gaben 12,860 mg $CO_2$ und 2,030 mg $H_2O$.
Gefunden: 73,16 % C; 4,74 % H.
Ber. f. $C_{18}H_{14}O_4$: 73,47 % C; 4,80 % H.
M. G. 294.

Alle Hydrierungsversuche am 3'-Acetoxybenzalchromanon lieferten nur Oele, die nicht gereinigt werden konnten. Die Reinigung gelang auch nicht über ihre Oxime.

3. 3'-Methoxybenzal-chromanon. [1])

Zur Synthese des 3'-Methoxybenzalchromanons mußte zunächst m-Methoxybenzaldehyd dargestellt werden. Das geschieht zweckmäßigerweise folgendermaßen:

25 g m-Oxybenzaldehyd werden in 10 %igem wässrigem Alkali gelöst und bei 70—80° auf dem Wasserbad abwechselnd in Portionen mit der aequivalenten Menge Dimethylsulfat (ca. 27 g) und 10 %iger Kalilauge versetzt. Dabei muß dafür gesorgt werden, daß das Reaktionsgemisch stets alkalisch reagiert.

[1]) Diss. Hoyer, Bonn 1930; B. 15, 2, 2048.

Bei der Reaktion wird die ursprünglich gelb gefärbte Lösung farblos. Nach Beendigung der Methylierung wird sofort abgekühlt und das Methylierungsprodukt ausgeäthert. Etwas freier Oxykörper, der mit in die ätherische Schicht geht, wird durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge extrahiert. Aus der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt nach dem Verdampfen ein Oel, das im Vakuum rektifiziert wird.

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die unter 38 mm Druck bei 128—129° siedet.

Ausbeute: 16—18 g = 57—64 % d. Th.

Zur Kondensation löst man 1 g Chromanon und 0,92 g m-Methoxybenzaldehyd in wenig absol. Alkohol und leitet bei 0° in die Lösung einen trockenen Strom von Chlorwasserstoff ein, bis das gebildete Hydrochlorid des gesuchten Ketons sich kristallin abgeschieden hat. Durch Verdünnen mit Wasser wird das Produkt vollständig aus der alkoholischen Lösung ausgefällt und nach einiger Zeit abfiltriert. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol hat das Hydrochlorid einen Schmelzpunkt von 103—104°.

Schöne, farblose Nädelchen, die sich gut in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn lösen. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Ausbeute: 70—75 %.

Analyse der im Vakuum über Calciumchlorid getrockneten Substanz:

5,089 mg Sbst. gaben 12,570 mg $CO_2$ und 2,320 mg $H_2O$.
4,999 mg Sbst. gaben 12,365 mg $CO_2$ und 2,210 mg $H_2O$.
13,001 mg Sbst. gaben 6,190 mg AgCl.

Gefunden: 67,37 % C; 5,10 % H.
67,46 % C; 4,95 % H.
11,78 % Cl.

Ber. f. $(C_{17}H_{11}O_3)HCl$: 67,44 % C; 5,00 % H; 11,72 % Cl.
M. G. 302,5.

Das durch Kondensation von Chromanon und m-Methoxybenzaldehyd mit Chlorwasserstoff erhaltene Hydrochlorid wird

zur Gewinnung des freien Ketons vorsichtig unter Umrühren in Eiswasser gegeben. Es fällt ein gelbliches, flockiges Produkt aus, das nach einigem Stehen abgesaugt und getrocknet wird. Beim Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas wässrigem Ammoniak erhält man schöne nadelige Blättchen mit schwachem gelblichen Stich, die sich in Alkohol, Eisessig und Benzol gut, in Ligroïn schwer lösen.

Die Halochromie mit konz. Schwefelsäure ist rot.

Der Schmelzpunkt liegt bei 89—90°.

Ausbeute: 60 % d. Th.

Analyse der über Natronkalk im Vakuum getrockneten Substanz:

4,479 mg Sbst. gaben 12,620 mg $CO_2$ und 2,120 mg $H_2O$.

Gefunden: 76,84 % C; 5,30 % H.

Ber. f. $C_{17}H_{14}O_3$: 76,89 % C; 5,30 % H.

M. G. 266.

4. 3'-Methoxybenzyl-chromanon ($C_{17}H_{16}O_3$).

1 g m-Methoxybenzal-chromanon wird in 25—30 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 0,2 g Pd/$BaSO_4$ in einer Schüttelbirne mit Wasserstoff geschüttelt. Zur Hydrierung der Doppelbindung sind unter Normalbedingungen 84 ccm Wasserstoff erforderlich. Nach 3—4 Stunden ist ein Überschuß (96 ccm) aufgenommen. Man unterbricht die Reaktion und läßt noch mindestens 12 Stunden in der Wasserstoffatmosphäre stehen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser versetzt und die Essigsäure mit fester Soda neutralisiert. Es fällt ein gelblichgrün gefärbtes Oel aus, das bald kristallin erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton läßt sich das in Benzol, Ligroïn, Alkohol spielend leicht lösliche Hydroprodukt aus wenig Methylalkohol unter Eiskühlung mit verhältnismäßig geringen Verlusten umkristallisieren.

Farblose Kristallspieße vom Schmelzpunkt 58—59°, deren Halochromie in konz. Schwefelsäure schwach zitronengelb ist.

Ausbeute: 75—80 % d. Th.

Analyse der im Vakuum über Calciumchlorid getrockneten Substanz:

4,943 mg Sbst. gaben 13,830 mg $CO_2$ und 2,62 mg $H_2O$.
Gefunden: 76,30 % C; 5,93 % H.
Ber. f. $C_{17}H_{16}O_3$ 76,12 % C; 5,97 % H.
M. G. 268.

5. Ringschlußversuche zum 10-Methoxychrominden.

Man versetzt eine Lösung von 0,5 g 3'-Methoxybenzylchromanon in wasserfreiem Benzol mit 6 Spatelspitzen Phosphorpentoxyd und schüttelt gut um. Dann kocht man das Reaktionsgemisch bei aufgesetztem Rückflußkühler, der ein $P_2O_5$-Rohr zum Schutz gegen Feuchtigkeit trägt, auf dem Oelbad und trägt nach je 10 Minuten weitere 3—4 Spatel Phosphorpentoxyd ein. Nach 1-stündigem Kochen beendet man die Reaktion. Der gekühlte Kolbeninhalt wird mit Eiswasser versetzt und die Lösung mit 400 ccm Aether überschichtet. Nach 2 Stunden wird gründlich durchgeschüttelt und die ätherische Lösung nach Waschen mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet. Dann wird der Aether abdestilliert und die restierende benzolische Lösung im Vakuum verdampft. Es hinterbleibt ein Oel, das trotz aller Bemühungen nicht zur Kristallisation zu bringen war. Die Analyse zeigte, daß im wesentlichen unverändertes Methoxybenzylchromanon vorlag.

Analyse:
4,828 mg Sbst. gaben 13,325 mg $CO_2$; 2,590 mg $H_2O$.
Gefunden: 75,27 % C; 6,00 % H.
Ber. f. $C_{17}H_{14}O_2$: 81,57 % C; 5,64 % H.
Ber. f. Ausgangsmaterial: 76,12 % C; 5,97 % H.
$C_{17}H_{16}O_3$

Als versucht wurde die Reaktion bei höherer Temperatur (in siedender Toluollösung) zu erzwingen, trat weitgehende Verharzung ein.

# Verzeichnis

der von Paul Pfeiffer und Mitarbeitern veröffentlichten Arbeiten über Haematoxylin und Brasilin:

1. B. 50, 911 (1917)
2. B. 53, 945 (1920)
3. B. 57, 208 (1924)
4. B. 58, 1947 (1925)
5. B. 60, 2142 (1927)
6. B. 61, 294 (1928)
7. B. 61, 839 (1928)
8. B. 61, 1923 (1928)
9. B. 62, 1242 (1929)
10. B. 63, 1301 (1930)
11. J. pr. 129, 31 (1931)
12. J. pr. 137, 227 (1933)
13. J. pr. 138, 69 (1933)
14. J. pr. 140, 9 (1934)

# Lebenslauf.

Am 2. September 1913 wurde ich, Ernst Döring, als Sohn des Großkaufmanns Bernhard Döring und seiner Frau, Otti geb. Kittsteiner, in Hanau a. Main geboren. Ich bin Reichsdeutscher, evangelischer Konfession und arischer Abstammung. Nach Besuch der Knabenmittelschule in Hanau trat ich Ostern 1922 in die Staatliche Hohe Landesschule (Reform-Realgymnasium) zu Hanau ein. Dort legte ich am 4. März 1931 die Reifeprüfung ab.

Vom Sommer-Semester 1931 bis einschließlich Winter-Semester 1932/33 widmete ich mich dem Studium der Chemie in Marburg. Seit dem Sommer-Semester 1933 studierte ich in Bonn. Dort legte ich das erste Verbandsexamen im Dezember 1933 ab, und das zweite im Mai 1935.

Während des Sommer-Semesters 1934, Winter-Semesters 1934/35 und des Sommer-Semesters 1935 war ich Leiter der Fachabteilung Chemie in der Studentenschaft Bonn. Im Winter-Semester 1935/36 war ich Hilfsassistent im medizinischen Praktikum, seit dem 15. April 1936 bin ich Unterrichtsassistent in der anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts in Bonn.

Unter der Leitung von Herrn Professor Dr. phil. Dr. ing. E. h. Paul Pfeiffer begann ich im Mai 1935 die vorliegende Arbeit und beendete sie im September 1936. Der Termin der mündlichen Prüfung war der 4. 12. 1936.